Lehrbuch der Chemie

für

Universitäten, Gymnasien, Real- und Gewerb-Schulen,
sowie für den Selbstunterricht

von

M. V. Regnault
Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Uebersetzt von Dr. Boedeker.

Dritter Theil.

Berlin.
Verlag von Duncker und Humblot.
1850.

Inhalt.

Inhalt
des dritten Theils.

Dritter Theil.

§ 732. Die Metalle, welche wir im zweiten Theile betrachteten, haben bisher im metallischen Zustande keine technische Anwendung gefunden, sondern nur die Verbindungen derselben mit Metalloiden. Diese praktisch angewandten Verbindungen werden in chemischen Fabriken im Großen nach ähnlichen Methoden, wie in unsern Laboratorien, dargestellt.

Von den Metallen, die uns noch zu betrachten übrig bleiben, werden viele im metallischen Zustande zu technischen Zwecken benutzt. Man gewinnt sie zu diesem Behuf aus ihren Erzen im Großen nach eigenthümlichen Verfahrungsarten, die man im Allgemeinen metallurgische Processe oder Hüttenarbeiten nennt.

Wie wir schon früher sahen, ist die vortheilhafte Benutzung dieser Metalle im metallischen Zustande von mehreren Bedingungen abhängig (§ 276). Viele finden sich in der Natur nur sehr sparsam; ihre Gewinnung ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft und es hat sich für sie bis jetzt keine besondere praktische Benutzung ergeben, so daß sie nur wissenschaftliches Interesse darbieten. Von diesen Metallen werden wir nur die Eigenschaften und Verbindungen hervorheben, welche für die theoretische Chemie von besonderer Wichtigkeit sind.

Die mechanische Vorbereitung der Erze.

§ 733. Mit dem Namen: Erz bezeichnet man diejenigen natürlichen Gemenge und Verbindungen eines Metalles mit andern Stoffen, welche von diesem Metalle so viel enthalten, daß dieses daraus mit Vortheil dargestellt werden kann. Dieser Gehalt des Erzes kann demnach also bis zu sehr verschiedenen Grenzen sinken, bei denen das metallhaltige Naturprodukt noch den Namen eines Erzes erhält, je nach dem Handelswerthe des Metalls und den mit seiner Gewinnung verknüpften Schwierigkeiten und Kosten. Das Eisen ist im Handel sehr billig; seine Erze müssen deßhalb sehr reich sein, wenn ihre Ausbringung vortheilhaft sein soll. Die ärmsten Eisenerze enthalten wenigstens 25 Prozent Eisen; das Metall ist darin als Oxyd enthalten, was sich leicht reduciren läßt. Dagegen finden sich Schwefelverbindungen des Eisens, worin bis zu 47 Prozent Eisen enthalten sind, in großer Menge natürlich, die aber trotz dieses bedeutenden Gehaltes nicht als Eisenerze gelten können, weil die Gewinnung eines guten Eisens aus denselben mit zu großen Kosten verbunden sein würde. Der viel höhere Handelswerth des Kupfers macht es möglich, daß sogar Erze, die nur einige Procent Kupfer enthalten, noch mit Vortheil auf Kupfer bearbeitet werden können, selbst dann, wenn sich das Metall darin als Schwefelmetall befindet. Bei silber- oder goldhaltigen Erzen kann aber die Ausbeutung noch Vortheil gewähren, wenn diese Metalle darin auch nur einige Tausendtel betragen.

§ 734. Das Erz ist selten, so wie es aus der Grube kommt, reich genug, um es unmittelbar auszubringen. Meistens ist es vortheilhaft, dasselbe vorher auszulesen und verschiedenen mechanischen Vorbereitungen zu unterwerfen, um das mit dem Erz gemengte Gestein so viel als möglich vorher abzuscheiden. Man nennt dies taube Gestein gewöhnlich die Gangart oder das Ganggestein oder kurz den Gang. Die gröbsten Stücke der Gangart pflegt man in der Grube selbst abzuscheiden, und da-

mit die durch den Abbau im Bergwerke entstandenen Höhlungen zuzusetzen. Das Erz gelangt nur in solchen Stücken aus der Grube, die sich mit Vortheil mittelst der mechanischen Vorbereitungen reinigen lassen.

§ 735. Die Eisenerze sind stets sehr reichhaltig und meistens nicht werthvoll genug, um sie durch kostspielige mechanische Vorbereitungen noch reichhaltiger zu machen; gewöhnlich werden sie nur durch Abschlämmen von den etwa beigemengten thonigen Massen befreit. Bisweilen läßt man das Erz mehrere Monate an der Luft liegen, wodurch der Thon leichter zerreiblich und ablösbar wird. Das Abschlämmen der Eisenerze geschieht auf Waschheerden, auf die man einen Wasserstrahl leitet. Manchmal bringt man einfach das Erz in einen Bach, wo es öfter umgeschaufelt wird; das Wasser löst dann die thonigen Theile ab und führt sie fort. Meistens wird das Erz im Wasser mittelst eines kleinen Wasserrades R (Fig. 440) aufgerührt.

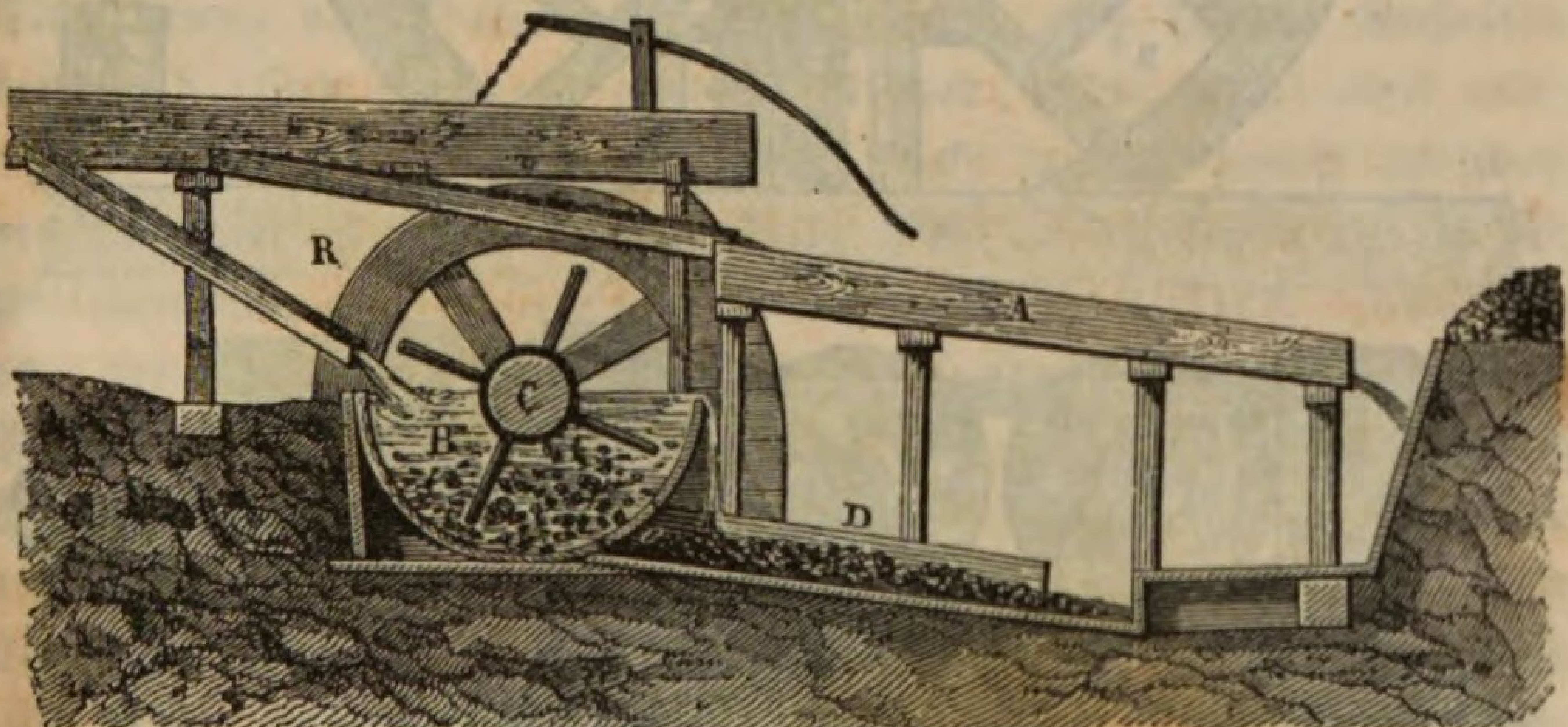
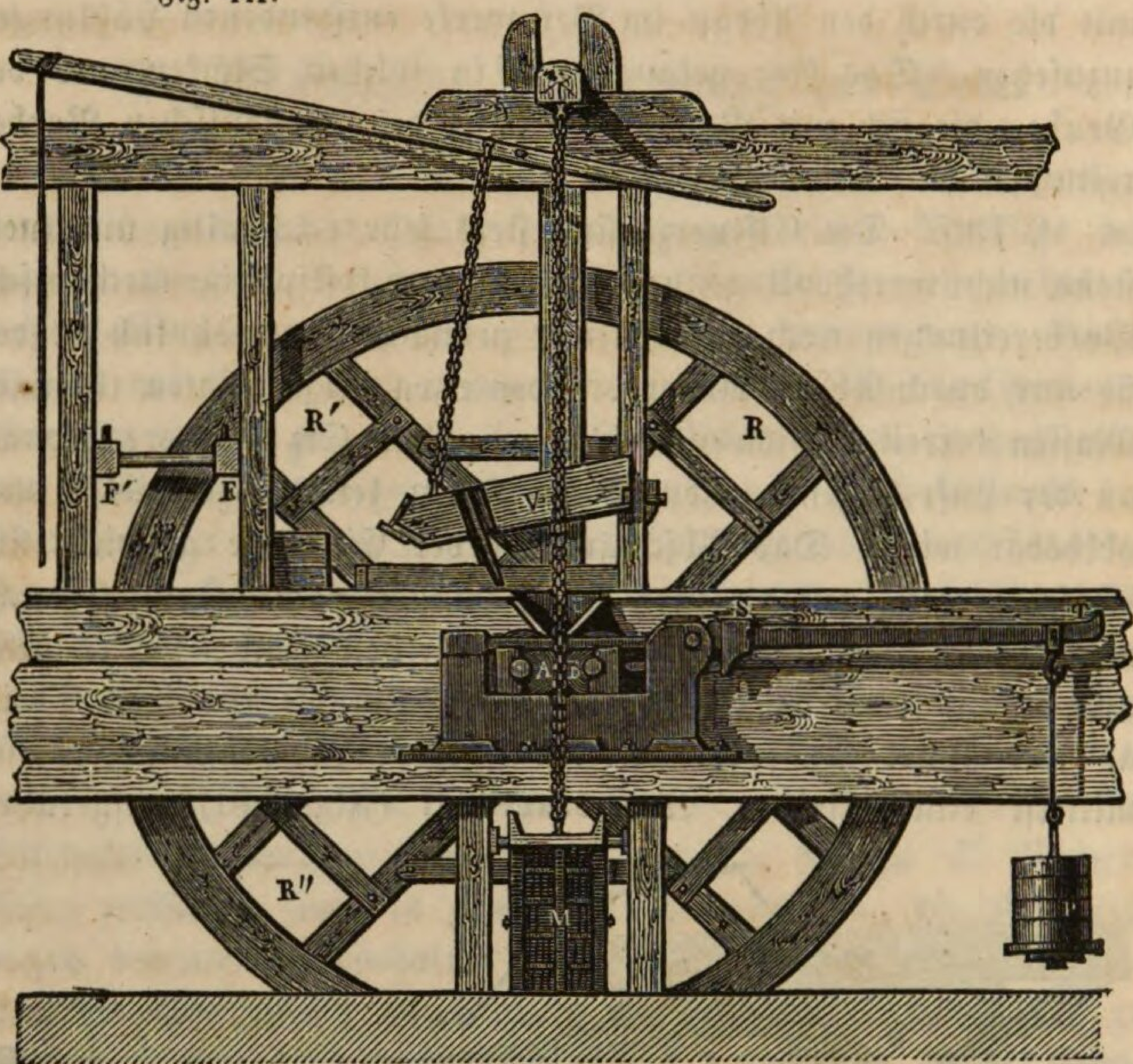


Fig. 440.

Das Erz wird zuerst mit der Schaufel in den langen Kasten A geworfen, wo es vermittelst des durchfließenden Wassers schon theilweise vom Thon gereinigt wird. Es kommt dann in einen halbcylindrischen Kasten B, der mit Wasser gefüllt wird. Die am Wellbaume C des Wasserrades befestigten eisernen Speichen rühren das Erz fortwährend auf. Das schlammige Wasser fließt am oberen Rande des Kastens ab, während das gewaschene Erz durch eine Oeffnung o am Boden aus dem Waschkasten in

Fig. 441.



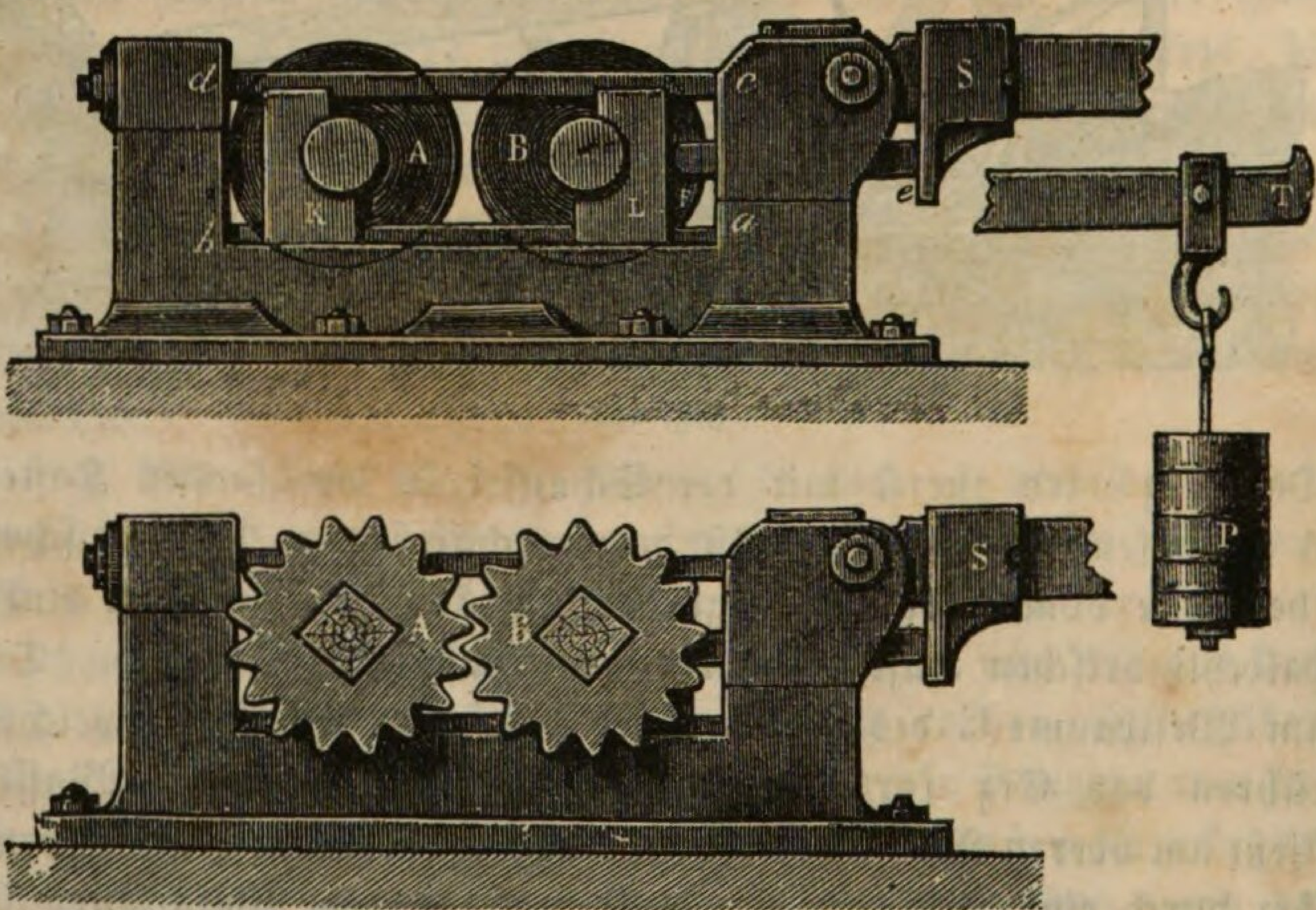


Fig. 442 und Fig. 443.

den Behälter D fällt, woraus es der Arbeiter weiter fördert, wenn er es für rein genug hält.

§ 736. Die übrigen Erze werden meistens, wenn sie aus der Grube gebracht sind, von Frauen und Kindern mit der Hand verlesen und so geschieden: 1° in Stücke, die so reichhaltig sind, daß sie gleich so in die Hütte geliefert werden können; Stuferze; 2° in Stücke, welche aus Erz mit Gangart verwachsen bestehen und einer weiteren mechanischen Zubereitung bedürfen; Mittelerz; 3° in Stücke von Berg- oder Gangart, die man fortwirft. Die weitere Behandlung der Erze zweiter Klasse ist nun folgende: Wenn das Erz nicht innig mit der Gangart verwachsen ist, so zerschlägt man die groben Stücke und verliest sie noch einmal. Wenn das Gemenge aber zu innig ist, so werden die Stücke zwischen gußeisernen Walzen oder in Pochwerken zerkleinert. Fig. 441 zeigt die Einrichtung eines Walzen-Mahlwerkes. Aus Fig. 442 und 443 ergiebt sich die nähere Einrichtung der Walzen. Diese letzteren, aus hartem Gußeisen bestehend, sind entweder glatte Cylinder, (Fig. 442) oder cannelirte (Fig. 443). Die gröberen Stücke werden zuerst zwischen den cannelirten Walzen zermalmt, worauf die kleineren Stücke zwischen den glatten Walzen feiner gemahlen werden. Nur eine von den Walzen, A, wird von dem Wasserrade vermittelst eines Getriebes mit passender Geschwindigkeit gedreht. Die zweite Walze B wird dann von der ersten mitgedreht. Die Walze A ruht mit ihrer Achse auf den beiden festen Lagern K; die beiden Lager L, worauf die Walze B mit ruht, sind aber beweglich und lassen sich auf den Bahnen ab, cd, verschieben. Dadurch wird es möglich, daß sich die Walze B von der Walze A entfernt, wann ein grobes Stück Erz zwischen beide gelangt und der Zermalmung zu großen Widerstarb darbietet. Uebrigens wird die Walze B durch die am langen Hebelarm ST hängenden Gewichte P gegen die Walze A gedrückt.

Das Erz wird in Wagen herangefahren, welche sich auf der Eisenbahn FF bewegen; es wird dann in den hölzernen Trichter U geschaufelt, der sich über den Walzen öffnet. Das gemahlene Erz fällt in einen etwas geneigten Kasten M, der

durch eine passende Vorrichtung fortwährend gerüttelt wird. Der Boden dieses Kastens besteht aus Metallgittern, deren Oeffnungen nach oben hin sehr eng sind und nach unten zu allmählig weiter werden. Das feinste Korn fällt also schon oben durch das Gitter, das gröbere weiter unten. Man fängt es getrennt in besondern Behältern auf. Die noch zu groben Stücke rollen auf den Boden des Kastens M herab, fallen dann in ein Schaufelrad RR′R″, welches sich langsam dreht und die Stücke wieder in das obere Stockwerk hinaufführt, wo sich der Aufschütter befindet. Diese Stücke kommen dann mit neuem Erz wieder zwischen die Walzen.

Das zwischen den cannelirten Walzen zerkleinerte Erz wird vermittelst des Siebes M in mehrere Sorten von verschiedener Feinheit des Korns geschieden. Die gröbsten Stücke werden oft noch einmal mit der Hand verlesen, um die zum Verschmelzen geeigneten Stücke sowohl von den Stücken reiner Gangart, die man fortwirft, als auch von denen zu scheiden, wo Erz und Gangart verwachsen sind, die dann auf's Neue gemahlen werden. Dies geschieht zwischen den glatten Walzen. Das Erz wird dann aber nicht direkt durch den Trichter U aufgeschüttet, sondern es kommt in das Stoßsieb V (Fig. 441), dessen Boden von einem Rost gebildet wird, der die zu groben Stücke zurückhält und nur passend große Stücke zwischen die Walzen gelangen läßt. Das hier gemahlene Erz fällt auch auf ein Sieb M, dessen Maschen aber enger sind, als die des Siebes für die cannelirten Walzen. Man sucht durch dies Mahlen ein Korn von 4—5 Millimeter Durchmesser zu erhalten, was für die folgenden Operationen am zweckmäßigsten ist. Allerdings läßt sich die Bildung von feinerem Korn und von Staub nicht vermeiden, wie sehr man sich auch bemühen mag seine Menge möglichst zu beschränken.

§ 737. Das Erz von verschieden feinem Korn wird nun der Behandlung in den Setzsieben unterworfen. Diese Arbeit stützt sich auf folgende Betrachtungen:

Man denke sich, daß Körper von verschiedener Form, Größe und Dichtigkeit aus einer beträchtlichen Höhe in eine ruhende

Flüssigkeit fallen, so werden dieselben in ihrem Falle verschiedenen Widerstand finden und nicht gleichzeitig auf den Grund der Flüssigkeit gelangen. Während ihres Falles wird eine gewisse Sortirung statt finden, die an dem in der Flüssigkeit gebildeten Bodensatze sehr deutlich wahrnehmbar sein wird.

Wir wollen zuerst annehmen die Körper hätten alle gleiche Form und gleiche Größe und wären nur von verschiedener Dichtigkeit. Da der Widerstand einer Flüssigkeit gegen einen sich darin bewegenden Körper nur von der Form und der Ausdehnung der Oberfläche des Körpers, aber keineswegs von seiner Dichtigkeit abhängt, so ist es klar, daß alle diese Körper durch die widerstehende Flüssigkeit gleichen Verlust an ihrer totalen Bewegungsgröße erleiden werden. Dieser Verlust wird aber um so merklicher werden, je geringer die totale Bewegungsgröße des Körpers ist, d. h. je geringer die Dichtigkeit des Körpers ist. Die weniger dichten Massen werden also langsamer durch die Flüssigkeit herabfallen und sich zuletzt absetzen. Der Absatz wird folglich aus verschiedenen Schichten bestehen, die nach ihrer Dichtigkeit geschichtet sind, die dichtesten Massen werden unten und die am wenigsten dichten oben liegen.

Denken wir uns nun aber die in der Flüssigkeit niederfallenden Körper hätten gleiche Dichtigkeit und auch ähnliche Formen, sie wären z. B. alle Kugeln oder alle Würfel, aber von verschiedener Größe. Die Bewegungsgröße der in der Flüssigkeit fallenden Körper muß dann ihrem Volum proportional sein. Wenn wir also annehmen, daß ihre Formen ähnlich und ihre Richtungen während des Falles auch dieselben sind, so werden sie von Seiten der Flüssigkeit einen Widerstand erfahren, welcher der Ausdehnung der Oberflächen proportional ist. Nun ändert sich das Volumen der Körper wie der Cubus ihrer homologen Dimensionen, während sich die Oberfläche derselben nur im Verhältniß des Quadrates dieser Dimensionen ändert. Die Bewegungsgröße in jedem dieser Körper ist also proportional dem Cubus d^3 einer seiner Dimensionen; und der Widerstand, den ihm die Flüssigkeit entgegensetzt, ist proportional dem Quadrate d^2 dieser Dimension. Wenn wir nun mit

M und m die Volumen zweier Körper von gleicher Dichtigkeit bezeichnen, mit D und d ihre homologen Dimensionen, und mit g die Intensität der Schwerkraft, so sind die Bewegungsgrößen der Körper proportional Mg und mg oder $D^3\delta g$ und $d^3\delta g$; worin δ die Dichtigkeit des Körpers ausdrücken soll. Der Verlust, den ihre Bewegungsgröße durch den Widerstand der Flüssigkeit erleidet, wird D^2 und d^2 proportional sein. Dieser Verlust macht für den kleineren Körper einen bedeutendern Bruchtheil seiner totalen Bewegungsgröße aus als für den größeren; denn dieser Bruch ist für den größeren Körper $\frac{aD^2}{D^3\delta g}$ oder $\frac{a}{D\delta g}$, und für den kleineren $\frac{ad^2}{d^3\delta g}$ oder $\frac{a}{d\delta g}$ worin a den constanten Coefficienten des Widerstandes bedeutet. Die größten Körper müssen demnach in der Flüssigkeit zuerst zu Boden sinken und der Absatz wird aus Schichten gebildet sein, die nach der Größe des Korns geordnet sind und zwar die größten Stücke zu unterst.

Denken wir uns nun endlich die Körper hätten gleiches Volum und gleiche Dichtigkeit und wären nur in Form verschieden; es wären z. B. die einen Würfel, die andern dünne rechteckige Tafeln oder Blättchen. In Form dieser Blättchen bietet dieselbe Masse natürlich eine größere Oberfläche dar als in Form eines Würfels und wird also bei ihrem Falle durch die Flüssigkeit einen größeren Widerstand erleiden. Die Würfel sinken folglich zuerst zu Boden und auf sie werden sich die Blättchen lagern, und zwar die dünnsten Blättchen zu oberst.

Wir wollen nun sehen, wie sich diese Sätze auf die Reinigung der Erze anwenden lassen. Wie oben gesagt wurde, scheiden die unter den Walzen befindlichen Siebe die Masse in mehrere Sorten, deren jede aus Stücken von ziemlich gleich großem Korn besteht. Wir wollen annehmen alle Stücke einer Sorte, die theils aus reinem Erz, theils aus reiner Gangart, theils aus Erz mit Gangart verwachsen bestehen, hätten ganz gleiche Form und Größe. Da das metallhaltige Erz meistens viel dichter als die Gangart ist, so muß das reine Erz zuerst auf den Grund gelangen, sobald die Fallhöhe im Wasser nur

etwas beträchtlich ist. Zunächst über das reine Erz wird sich das mit Gangart verwachsene Erz lagern und zu oberst die reine Gangart. Diese oberste Schicht kann man also abscheiden und fortwerfen, die mittlere nochmals zwischen die Walzen bringen, falls man sie noch nicht reichhaltig genug zum Verschmelzen erachtet, und die unterste kann als reines Erz in die Hütte geliefert werden.

Es ergiebt sich hieraus, daß man für einen solchen Scheidungsprozeß möglichst gleichförmige Stücke zu erhalten suchen muß, sowohl in Bezug auf ihre Form, als auch auf ihre Größe. Aber diese Bedingung läßt sich nicht nach Belieben erfüllen. Die Gleichheit der Dimensionen des Korns läßt sich wohl annähernd durch das Sieben auf Gittern erreichen, aber es giebt kein Verfahren, wodurch man eine Sortirung der Stücke nach der Aehnlichkeit ihrer Form bewerkstelligen könnte, weil diese von der Molecularanordnung der Gangart und des Erzes, von ihren Blätterdurchgängen u. s. w. abhängt. Es können sich also in der durch ein und dasselbe Sieb gegangenen Portion blättrige Stücke von Erz und rundliche oder cubische Stücke von Gangart befinden. Das metallhaltige Erz wird nun zwar im Wasser vermöge seiner größeren Dichtigkeit schneller zu fallen streben, als die Gangart; aber diese kann in Folge ihrer cubischen Form von Seiten der Flüssigkeit geringeren Widerstand finden, als die blättrigen Erzstückchen und so kann der Absatz möglicher Weise in umgekehrter Ordnung der Dichtigkeiten erfolgen. Alle diese Umstände bieten sich in der Praxis zugleich dar und verhindern daß man die Substanzen so genau von einander scheidet, wie es unter den eben angenommenen einfachen Umständen möglich wäre.

§. 738. Die Sonderung des zerkleinerten Erzes nach Stücken (Pochgängen) von gleicher Größe ist so wichtig, daß man sie oft auch noch bei den mit der Hand verlesenen Stücken, so wie bei den größten Stücken, die aus der Walze kommen, vornimmt. Man bedient sich hiezu des Stoßsiebes (Fig. 444). Diese Vorrichtung besteht aus zwei Kasten, ABCD und ef, die unter einander aufgestellt sind und vom Wasserrade mittelst der

Gestänge tr und uv an einem Ende gehoben werden können.

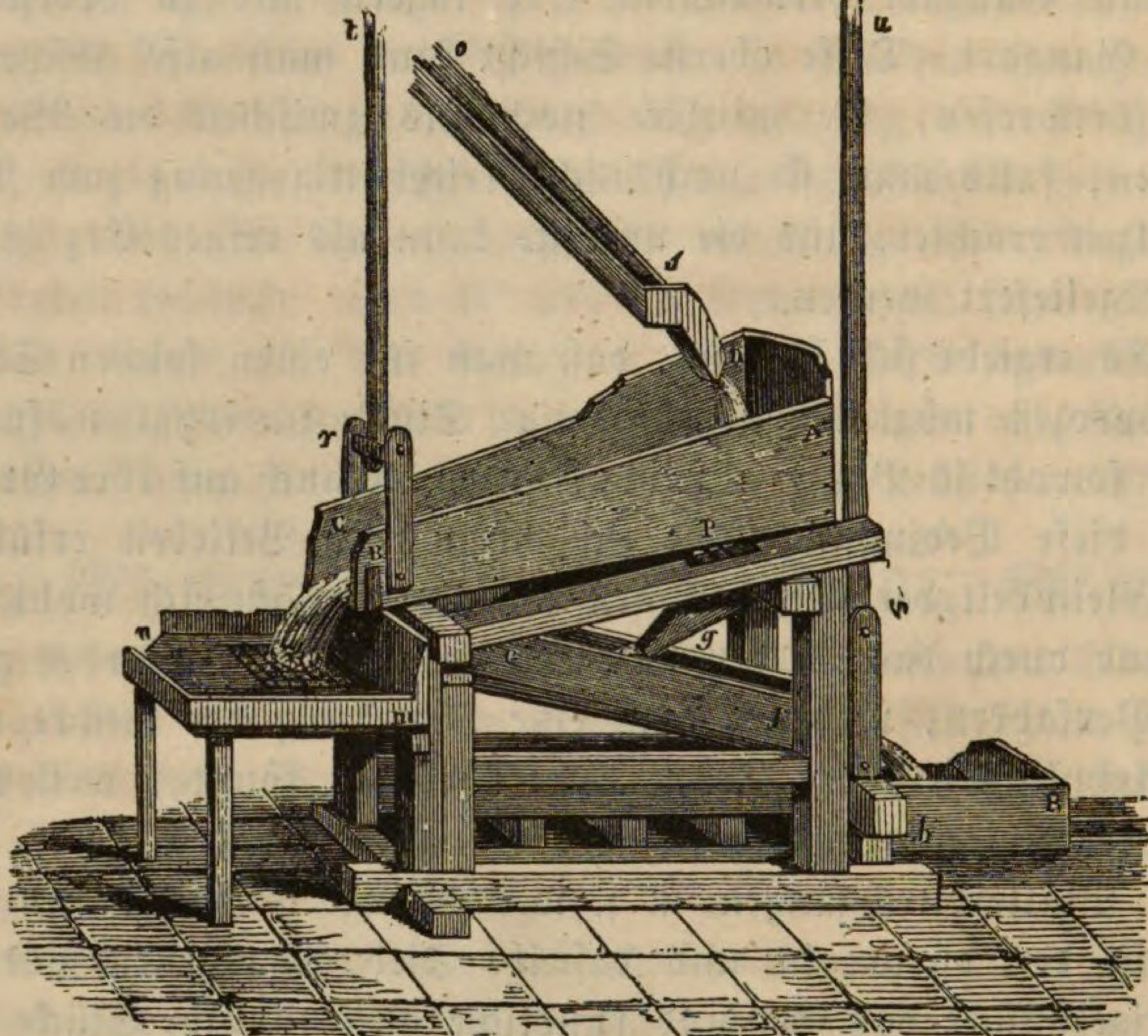


Fig. 444.

Durch den Kanal os fließt Wasser in den oberen Kasten; ein Theil des Wassers fällt durch den Kanal g in den unteren Kasten. Die Böden beider Kasten werden von eisernen Gittern oder auch von starkem Drathgeflecht gebildet. Die Oeffnungen des oberen Gitters oder Siebes unter dem Kasten **ABCD** sind größer als die des unteren Siebes unter dem Kasten ef. Das Erz wird mit der Schaufel in das obere Ende des Kastens **ABCD** eingetragen. Wird der Kasten dann gerüttelt und auf das Gitter niedergestoßen, so fällt ein Theil des Erzes durch die Oeffnungen des Gitters in den unteren Kasten ef herab, wo es dann noch einmal gesiebt wird. Die Erzstücke zerfallen so in drei Klassen nach der Größe des Korns: Die erste enthält die Stücke, welche noch zu dick sind, um durch das Gitter des Kastens **ABCD** durchgehn zu können; sie fallen auf den Tisch mn; die zweite Sorte geht durch das Sieb des Kastens **ABCD**, aber nicht durch die Oeffnungen des Kastens ef; sie

gelangt in den Kasten bR; die dritte Sorte fällt durch das Gitter ef in einen darunter stehenden Kasten.

§ 739. Das Setzsieb besteht aus einem cylindrischen Siebe C dessen Boden aus einem hinlänglich dichten Drathgewebe besteht, so daß die Erzstücke nicht durch die Maschen durchfallen können. Dieses Sieb ist an einer vertikalen Eisenstange h befestigt, die in den horizontalen Hebel qh eingelenkt ist; dieser wird durch ein Gegengewicht P im Gleichgewicht erhalten. Das Sieb hängt in einem Kübel B voll Wasser. Der Arbeiter setzt es mittelst der vertikalen hölzernen Stange E in Bewegung; die Stange wird in ihrer vertikalen Bewegung durch die Hülse D erhalten. Das zu waschende Erz liegt auf dem Tische A, das Sieb wird halb gefüllt und im Wasser heftig gerüttelt und heftig auf den Boden des Kübels gestoßen, dabei dringt das Wasser von unten in das Sieb, das Erz wird emporgehoben und bleibt einige Augenblicke der Wirkung der Schwere überlassen. Die in der Flüssigkeit niederfallenden Stücke streben sich nach den oben besprochenen Gesetzen abzulagern; obgleich die Höhe des Falls jedes einzelne Mal nur sehr klein ist, so kann die hinlänglich häufige Wiederholung dieses Aufrüttelns eine ebenso scharfe Scheidung der Erzstücke bewirken, als wenn man sie von einer großen Höhe hätte fallen lassen. Nach einiger Zeit findet der

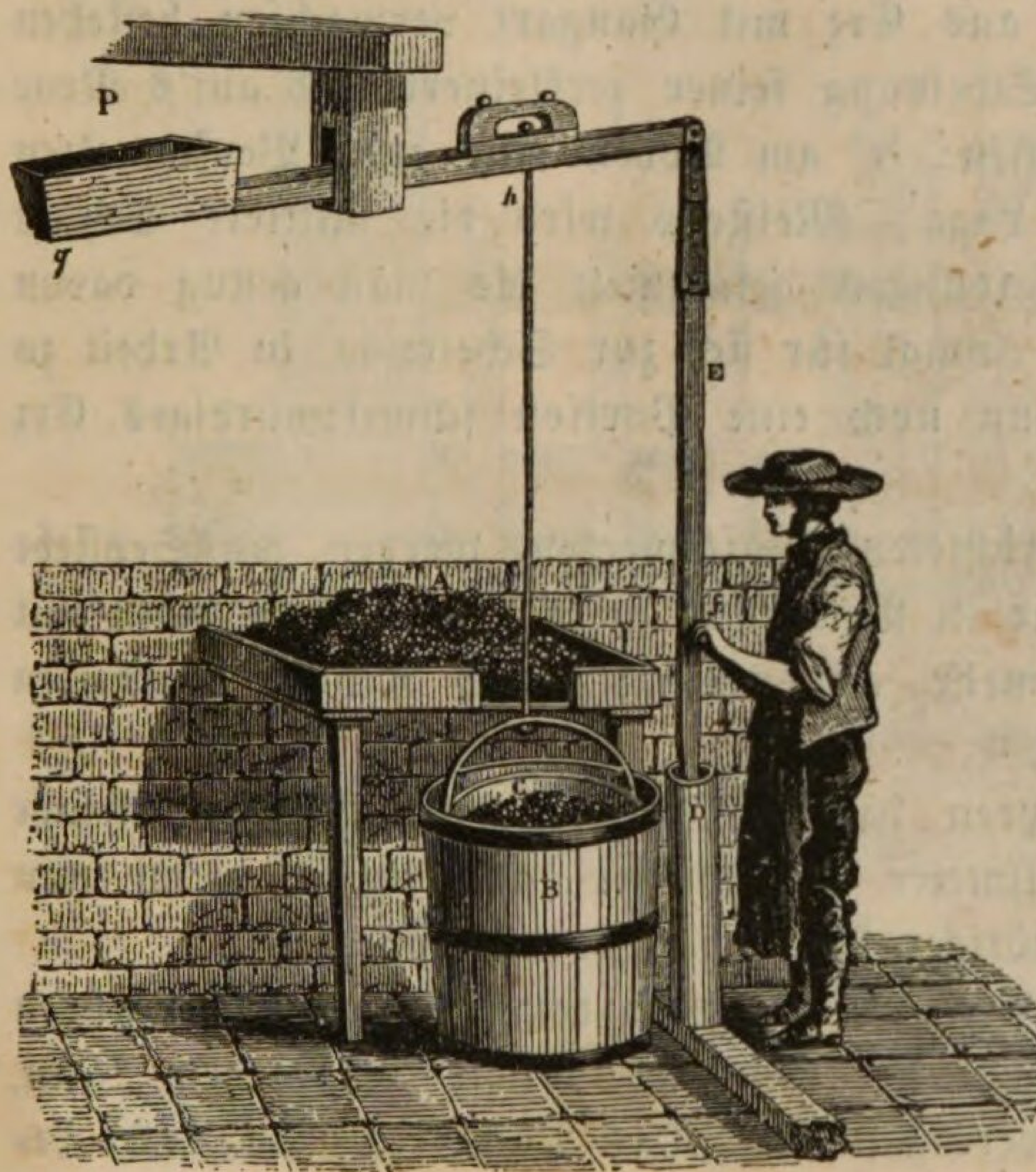


Fig. 445

Arbeiter also: 1° oben auf im Siebe eine Lage reiner Gangart, die man fortwerfen kann oder, wenn die Stücke noch etwas Erz enthielten, im Pochwerke fein zerstampfen kann, um dann das schmelzwürdige Erz daraus abzuscheiden; 2° eine mittlere Schicht von Stücken, die aus Erz mit Gangart verwachsen bestehen und zur weiteren Scheidung feiner zerkleinert und auf's Neue gesiebt werden müssen; 3° am Boden eine zum Verschmelzen hinlänglich reiche Lage. Meistens wird die mittlere Schicht von mehreren Scheidungen gesammelt bis man genug davon hat, um sie noch einmal für sich zur Scheidung in Arbeit zu nehmen, wobei dann noch eine Portion schmelzwürdiges Erz erhalten wird.

In gut eingerichteten Waschwerken werden die Setzsiebe durch ein Wasserrad in Bewegung gesetzt; man kann dann mit größeren Sieben mehr auf einmal durch Kinder bearbeiten lassen.

Dieses Verfahren ist noch zur Scheidung sehr kleiner Stücke, von 1 Millimeter Durchmesser, anwendbar, wenn man nur Siebe von gehöriger Maschenweite anwendet.

§ 740. Das Erz, welches nach dem bisherigen Verfahren nicht hinlänglich von der Gangart geschieden werden kann, wird in das Pochwerk geschickt. Das Pochwerk (Fig. 446) besteht aus einer Reihe von Stempeln **PP'**, die aus den hölzernen Stäben **P'** und deren gußeisernen Füßen **P** bestehen. Für alle Stempel dient ein gemeinschaftlicher Trog **u**, dessen Boden eine starke Eisenblechplatte bildet, die auf einer starken hölzernen Bohle **cD** ruht und von einer sehr soliden Grundmauer getragen wird. Die Seitenwände des Troges werden von eisernen Gittern gebildet oder von siebförmig durchlöcherten eisernen Platten. Die Stempel werden durch einen Wellbaum **xy** in Bewegung gesetzt, der von einem Wasserrade bewegt wird. Der Wellbaum ist mit Zähnen oder Heblingen besetzt, welche die Stempel an den kurzen Armen oder Däumlingen **m** emporheben. (Die Fig. 446 ist gezeichnet, als ob bei drei Stempeln die Seitenwände des Troges weggenommen wären, um die gußeisernen Enden **P** der Stempel sehen zu lassen. Bei drei andern

Stempeln sind die Seitenwände u noch gezeichnet). Die Heblinge werden rings um die Welle herum so vertheilt, daß die Stempel der Reihe nach aufgehoben werden und so die Belastung des Werkes beständig sich ziemlich gleich bleibt. In den

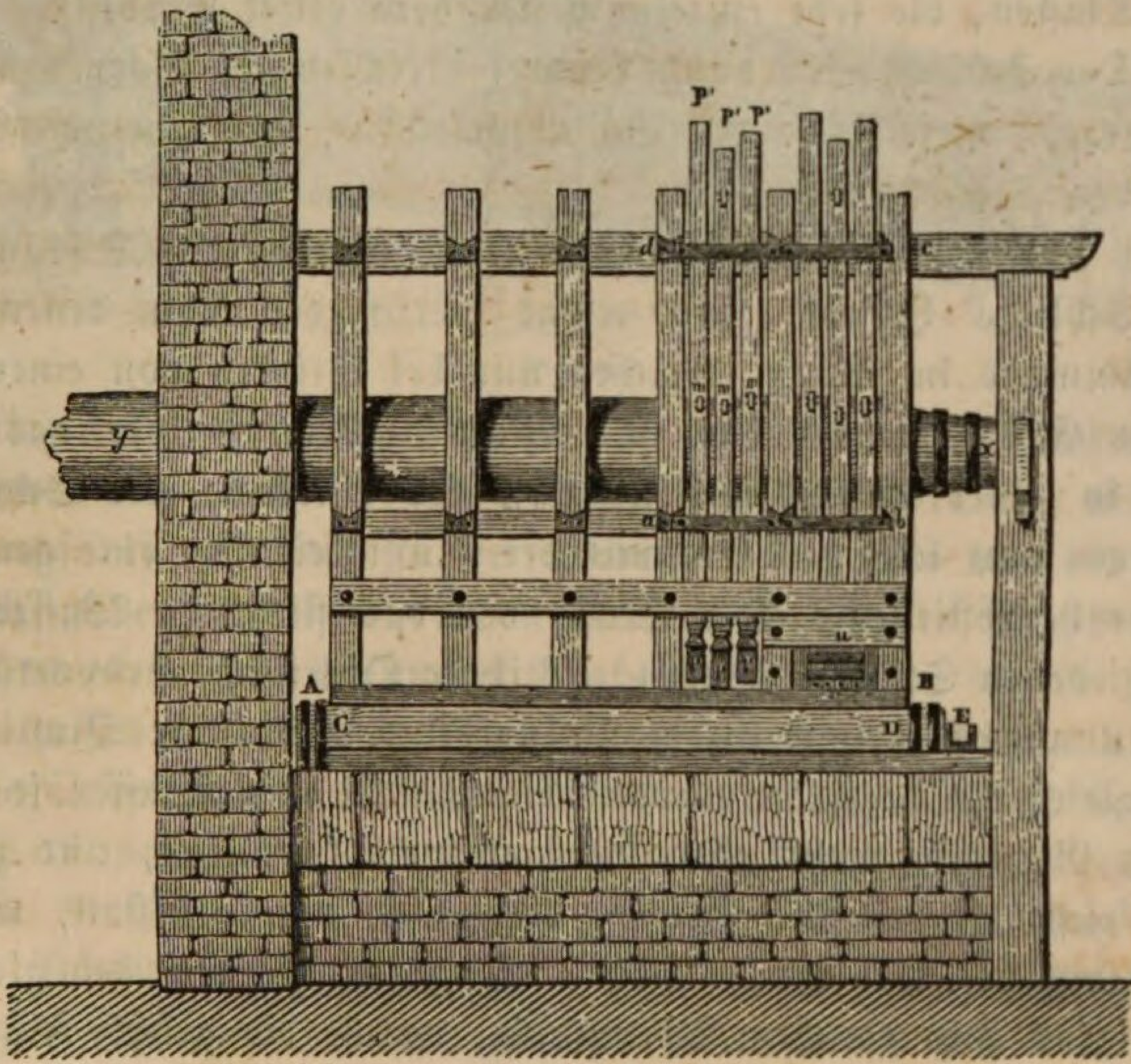


Fig. 416.

Trog des Pochwerks fließt ein ununterbrochener Wasserstrahl. Man wirft das Erz mit der Schaufel hinein. Sobald die Stücke fein genug gestampft sind, bleiben sie im Wasser aufgeschwemmt und fließen damit durch die Seitenöffnungen ab. Sie setzen sich dann in Kanälen oder Gräben CDE ab, die um das Pochwerk herumliegen und sich endlich am Boden weit ausbreiten. Die gröbsten Theile setzen sich in den Kanälen ab, die feineren werden weiter fortgeführt. Bisweilen hat sich das schlammige Wasser (die Pochtrübe) während es langsam durch die Gräben floß, noch nicht geklärt; man leitet es dann in größere Behälter, Sümpfe, wo es die feinsten Theilchen ablagert. Man nennt das in den Kanälen oder Gräben abgesetzte Erz, Schlich, und das feinzertheilte, was sich in den großen

Bassins absetzt, Schlamm. Der in den verschiedenen Theilen der Kanäle befindliche Schlich ist von sehr verschiedener Art, nicht nur in Betreff der Größe der Stücke, sondern auch in Betreff ihrer Reichhaltigkeit. Man scheidet sie gewöhnlich in drei Klassen, die jede einzeln weiter verarbeitet werden.

Der Schlich wird dann in drei verschiedenen Vorrichtungen gewaschen; diese sind: der Schlämmgraben, der liegende Heerd und der Stoßheerd.

§ 741. Die physikalischen Gesetze, worauf das Schlämmen des Schlichs beruht, sind etwas verschieden von denen des Schlämmens im Siebe, welches nur bei Stücken von einer gewissen Größe anwendbar ist. Man unterwirft hier das Erz nicht in einer ruhenden Flüssigkeit der Wirkung der Schwere, sondern man läßt das Erz mit der Flüssigkeit über eine geneigte Fläche herabfließen. Der Stoß, den das fließende Wasser den verschiedenen Stücken ertheilt, ist ihrer Oberfläche proportional, aber unabhängig von ihrem Volum und von ihrer Dichtigkeit. Bei gleicher Oberfläche werden die Stücke vom Wasser je nach ihrem Gewichte mehr oder weniger weit fortführt, und zwar, bei gleicher Form und Größe, diejenigen am weitesten, welche die geringste Dichtigkeit haben. Dagegen werden bei gleicher Dichtigkeit und gleichem Volum die, welche die größte Flächenausdehnung besitzen, am fernsten abgesetzt werden. Bei gleicher Dichtigkeit und ähnlicher Form müssen endlich die kleineren Stücke weiter getrieben werden als die großen, weil sie verhältnißmäßig mehr Oberfläche darbieten als die großen Stücke. Man sieht hienach, daß die Scheidung des Erzes bei diesem Schlämmverfahren, wie bei dem im Stoßsiebe, nicht nur nach dem Grade der Dichtigkeit, sondern auch nach dem Volum und nach der Form der kleinen Stücke erfolgt, daß man also möglichst gleiche Stücke zu dieser Scheidung zu erhalten suchen muß.

§ 742. Die Schlämmgraben (Fig. 447) sind lange hölzerne Kasten BC, deren Boden schwach geneigt liegt; am unteren Ende C sind sie mittelst eines Brettes verschlossen, was in verschiedenen Höhen durchbohrt ist. Diese Löcher sind während der Arbeit verstopft. Am oberen Ende A der Kasten befindet

sich eine Bank, die Bühne, worauf das zu schlämmende Erz

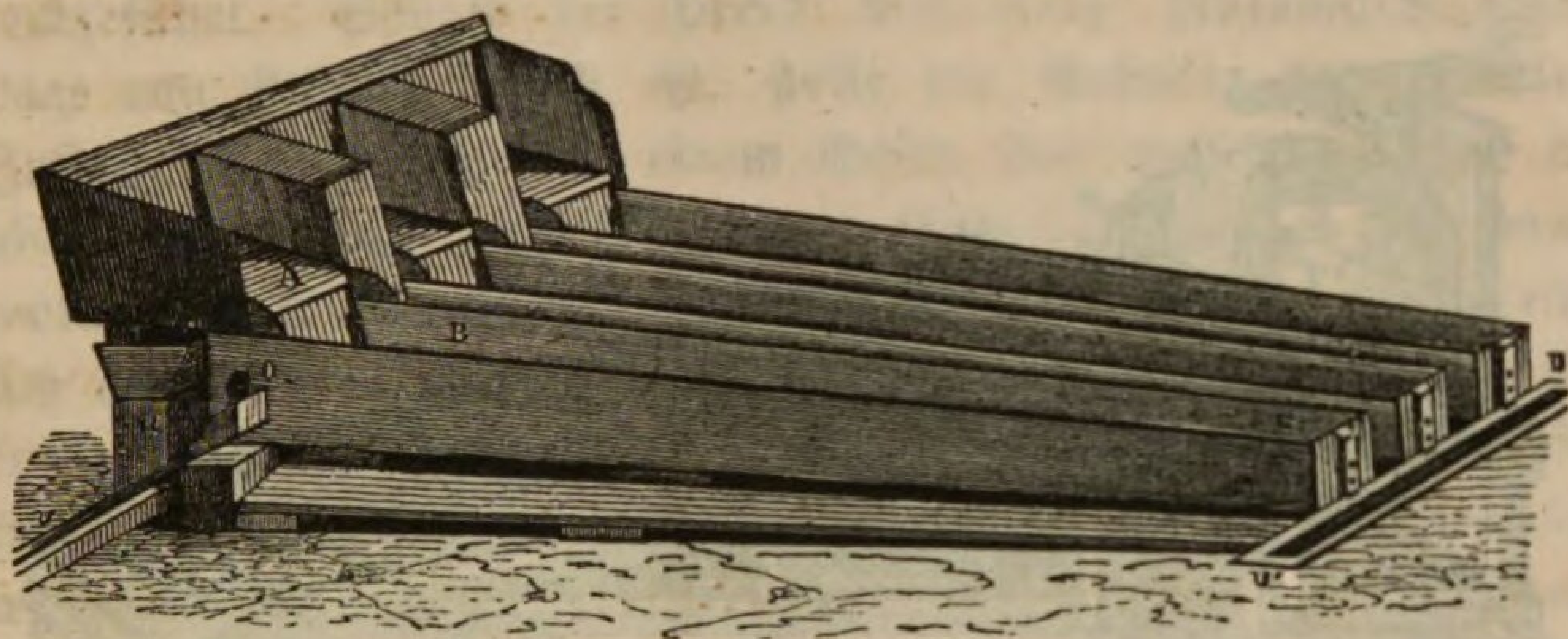


Fig. 447.

zu liegen kommt; hier wird es von dem fließenden Wasser fortgeschwemmt, es fällt in den Kasten BC, den Graben, und setzt sich auf dessen Boden in verschiedenem Abstande von der Bank A ab. Die feinsten Theilchen bleiben im Wasser schweben und machen es trübe. Wenn der Graben voll Wasser ist, so hemmt man dessen Zufluß und öffnet die verstopften Löcher am unteren Ende C des Kastens. Das schlammige Wasser fließt dann in einen Kanal UU′, aus dem es durch lange Abzugskanäle in große Bassins zum Absetzen gelangt. Man schlämmt dann neue Portionen Erz und fährt so fort, bis sich ein Absatz von einigen Decimetern Dicke gebildet hat. Wenn sich der Absatz im Kasten BC anhäuft, so öffnet man, um das schlammige Wasser abzulassen, eine der oberen Oeffnungen. Das am Boden des Kastens abgesetzte Erz wird in drei Klassen getheilt, die getrennt der weiteren Behandlung unterworfen werden. Der am oberen Ende bei B gebildete Absatz enthält oft so reines Erz, daß es gleich verschmolzen werden kann. Das in der Mitte abgelagerte, so wie das am unteren Ende, welches am ärmsten ist, wird auf's Neue geschlämmt, entweder im Schlämmgraben, oder auf dem liegenden Heerde oder auf dem Stoßheerde.

§ 743. Die liegenden Heerde, gewöhnlich zu zweien neben einander angelegt, bestehen aus dem geneigten Heerde AB (Fig. 448), von 7—8 Meter Länge, der mit erhabenen hölzernen Rändern eingefaßt ist. Am oberen Ende des geneigten

Heerdes befindet sich eine stärker geneigte dreiseitige Fläche ABC

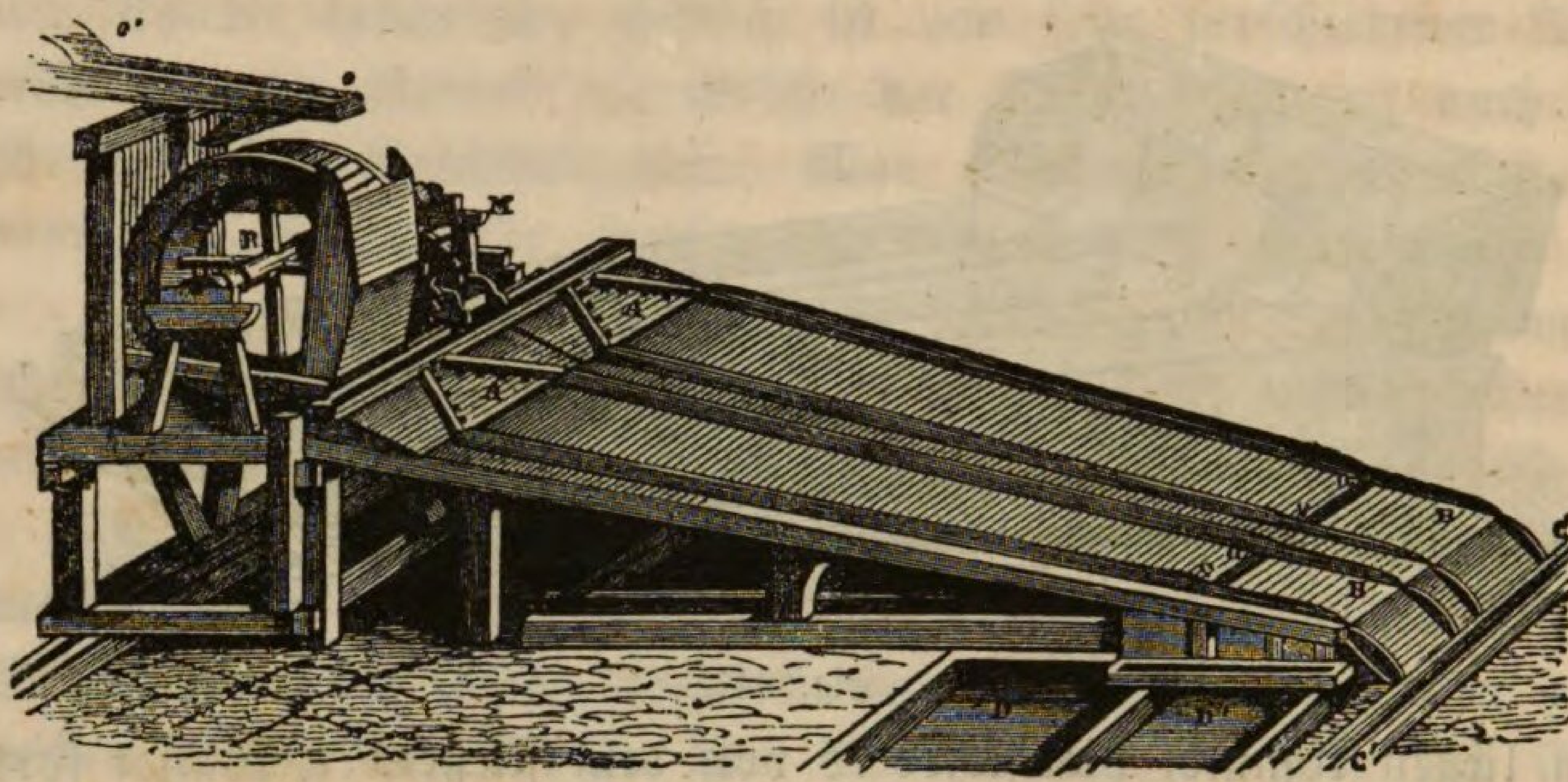


Fig. 448.

(Fig. 449), die oben nur eine enge Oeffnung bei A besitzt, durch die das erzführende Wasser eindringt. Kleine dreiseitige Prismen von Holz sind auf dieser geneigten Ebene so befestigt, daß sie das bei A sich theilende Wasser nöthigen sich auch weiter in einer gleichförmigen Decke über die ganze Oberfläche des Heerdes auszubreiten. Das zu schlämmende Erz befindet sich in einem Troge M (Fig. 448),

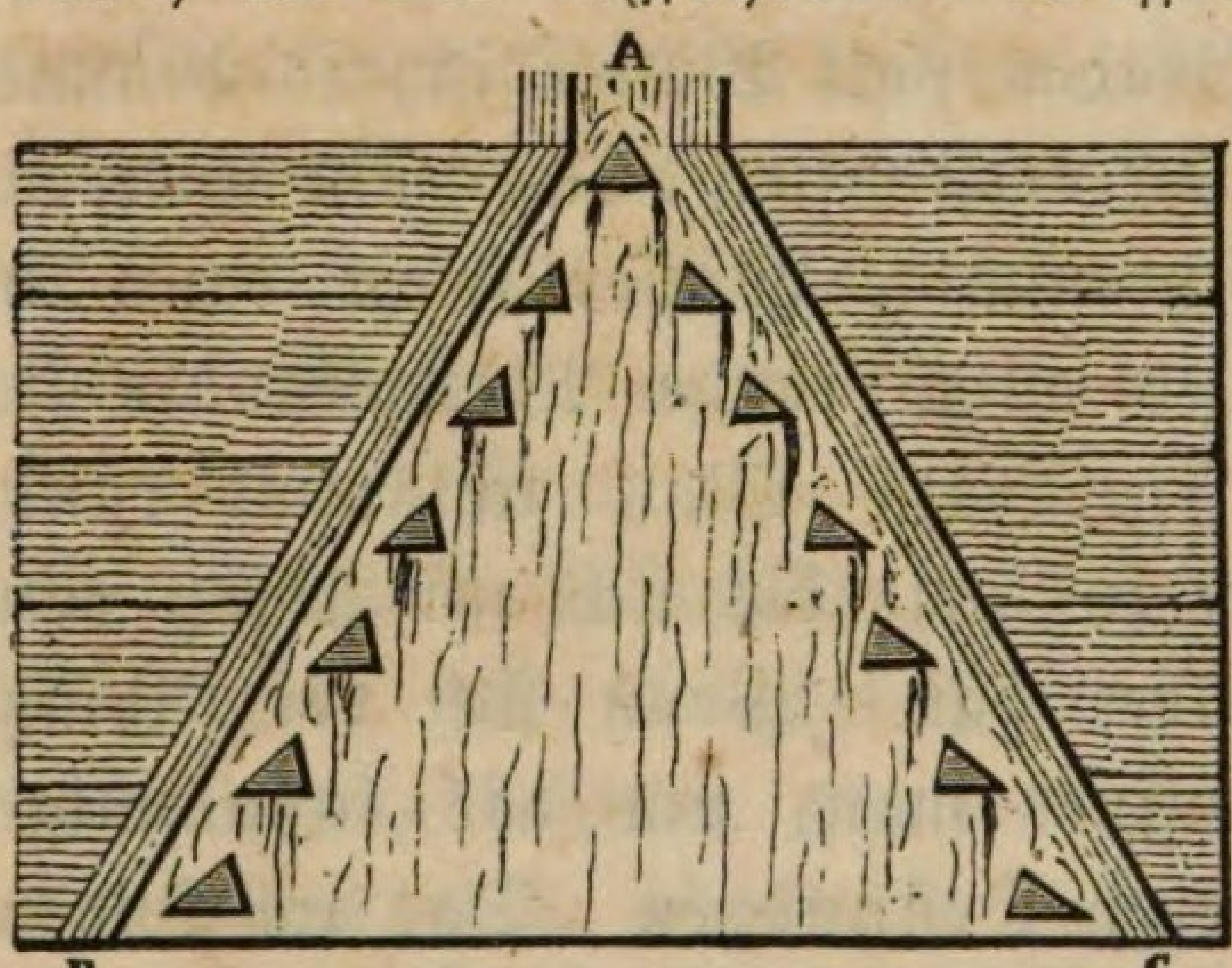


Fig. 449.

in den beständig ein feiner Wasserstrahl einströmt. Das aus dem Kanale oo′ herabfließende Wasser setzt ein kleines Rad R in Bewegung, wodurch ein kleines Schaufelrad gedreht wird, welches im Troge M das Erz im Wasser aufschwemmt. Dieses fließt nun beständig von dort ab in einen Längskanal am oberen Ende des Heerdes, aus dem es durch die Oeffnungen A (Fig. 449) auf die liegenden Heerde gelangt. Die Ebene A (Fig. 448), worauf es anfangs fließt, ist zu stark geneigt, als daß sich dort Erz absetzen könnte, dieser Absatz beginnt erst auf dem eigentlich sogenannten Heerde. Die reichsten Theilchen setzen sich oben, die ärmeren unten auf dem Heerde ab; die letzteren werden

theilweise auch in die Kanäle und die Absatzbassins, Sümpfe fortgeführt. Sobald der Heerd mit einer hinlänglich dicken Lage von Schlich bedeckt ist, stellt der Arbeiter den weiteren Zufluß ab und fegt mit einem Besen den zwischen A und uv abgesetzten Schlich nach dem oberen Ende des Heerdes zusammen, worauf er wieder Wasser zufließen läßt. Der Erzsand breitet sich von Neuem über die geneigte Ebene aus und die zufällig früher mit abgesetzten armen Theilchen werden vom Wasser fortgeschlämmt. Das so gereinigte Erz ist meistens schmelzwürdig. Gewöhnlich hat der Heerd bei uv eine kleine Queröffnung, die während der Arbeit durch einen Schieber geschlossen ist, der möglichst wenig vorspringen muß. Durch diese Oeffnung fegt der Arbeiter den Schlich in die untergestellten Kasten.

Die dem Heerde zu gebende Neigung hängt von der Beschaffenheit des zu schlämmenden Erzes ab; je feiner das Erz ist, um so schwächer muß die Neigung des Heerdes sein.

§ 744. Die Stoßheerde (Fig. 450) dienen zur Schlämmung derselben Erzarten, wozu die liegenden Heerde dienen, und nur die besondere Beschaffenheit von Erz und Gang läßt bald diese, bald jene Vorrichtung vorziehen. Der Stoßheerd

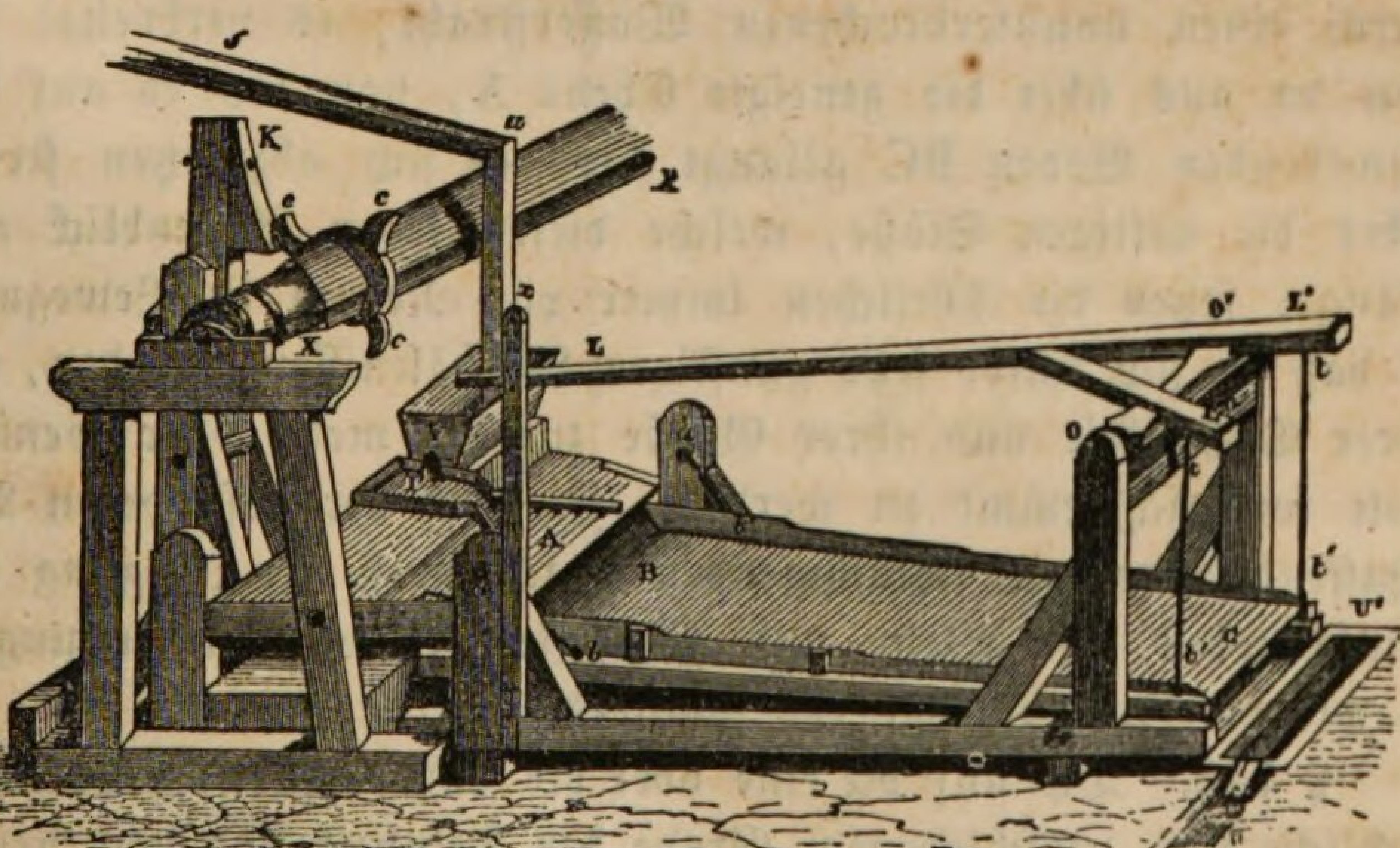


Fig. 450.

besteht aus einer gedielten geneigten Fläche BC, die auf starken

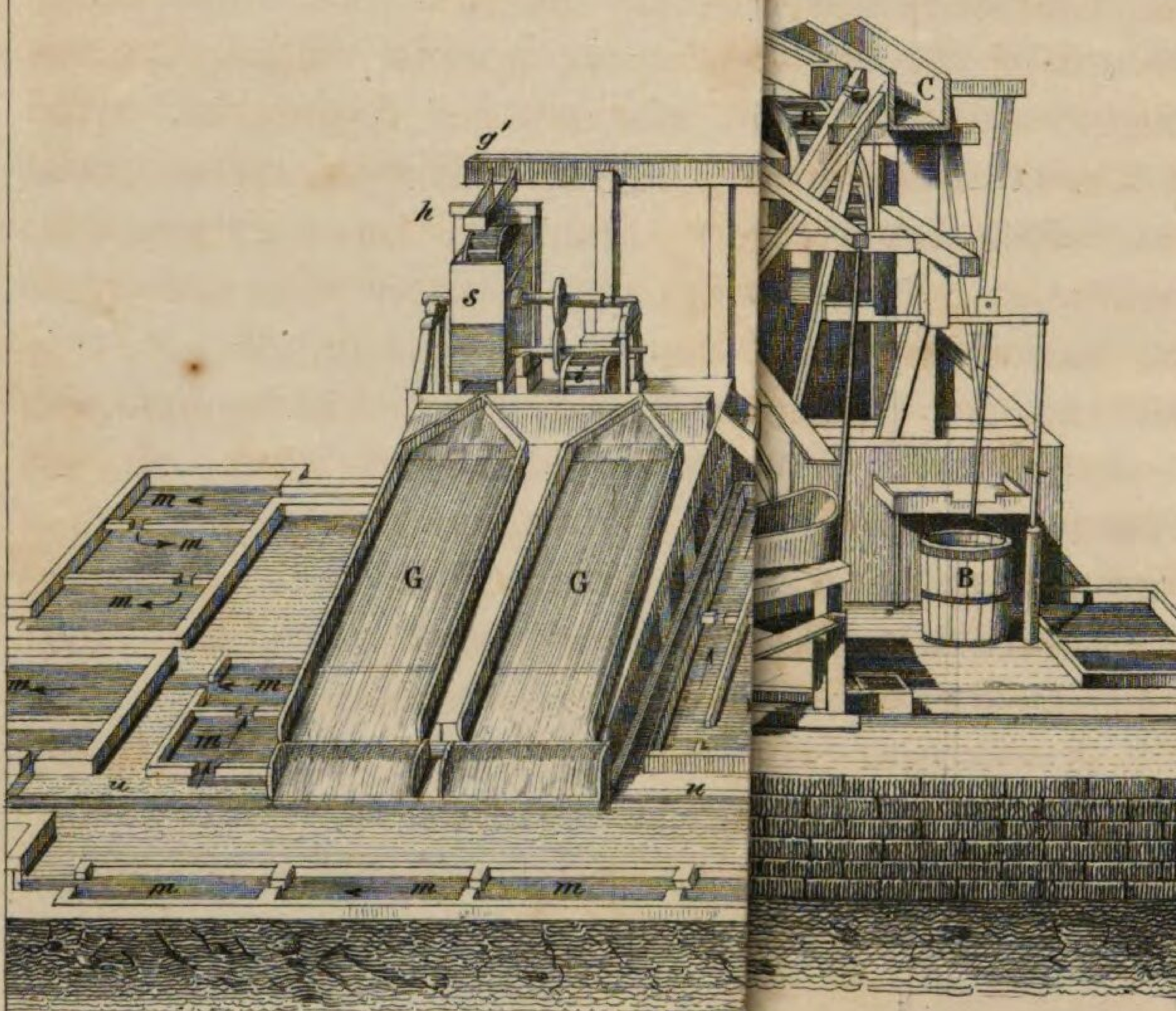
Bohlen ruht, wodurch dieser Dielenboden sowohl ein bedeutenderes Gewicht, als auch größere Festigkeit erlangt. Derselbe wird mittelst vier Ketten oder gegliederter Eisenstangen ab, a′b′, tt′, tt′ schwebend gehalten. Die Ketten ab, a′b′ sind an unbeweglichen Stützen befestigt; dagegen sind die Ketten tt′, tt′ an einem langen beweglichen Hebel LL′ befestigt, welcher sich um die Achse oo′ dreht und gestattet der Ebene BC nach Belieben eine stärkere oder schwächere Neigung zu geben. Eiserne Pflöcke, die in beliebiger Höhe in den vertikalen Ständer xy eingesteckt werden, halten den Hebel in der gewählten Stellung fest.

Ein Wellbaum XX′, der von einem Wasserrade gedreht wird, trägt die Zähne c, c. Diese Zähne wirken auf einen hölzernen Winkelhebel K, welcher den schwebenden Boden BC nach vorn drückt und dann los läßt, so daß er nun gewaltsam gegen feste hölzerne Ständer zurückschlägt, wodurch er in seiner ganzen Masse heftig erschüttert wird. Ueber dem oberen Ende B des schwebenden Bodens befindet sich eine geneigte dreieckige Fläche A, die, ähnlich wie in Fig. 449 mit kleinen hölzernen Prismen besetzt ist.

Das zu schlämmende Erz wird im Kasten V aufgeschlämmt durch einen ununterbrochenen Wasserstrahl, es verbreitet sich von da aus über die geneigte Ebene A, von wo es auf den schwebenden Boden BC gelangt, wo es sich abzusetzen strebt. Aber die heftigen Stöße, welche dieser jeden Augenblick empfängt, setzen die Theilchen immer von Neuem in Bewegung, so daß sie sich unter sehr günstigen Verhältnissen befinden, um ihrer Dichtigkeit und ihrer Größe zufolge mehr oder weniger weit fortgeschwemmt zu werden. Je nach der besonderen Beschaffenheit des zu schlämmenden Erzes muß die Neigung des Stoßheerdes, die Weite und Häufigkeit seiner Schwingungen, so wie die Zuflußmenge des Wassers regulirt werden.

§ 745. Die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Schliche von verschiedenem Grade der Feinheit und der Reichhaltigkeit werden getrennt und aufbewahrt. Durch besondere Proben muß ihre Beschaffenheit und ihr Metallgehalt festge=

TOTAL-ANSI



R. *Das Wasserrad, welches alle Maschinen in Bewegung setzt; das Radwasser fließt nale* **C** *zu.*

c d. Die Daumenwelle des Wasserrades we stempel in **D** *in Gang setzt.*

D. *Das eigentliche Pochwerk oder das Pochg hend aus zwei Sätzen, jeder Satz mit drei Sten ne Satz zum Röschpochen (Grobpochen), der a Mild- oder Zähpochen (Feinpochen). Das Poch durch fließendes Wasser in die Absatzbehälte wo sich die schwersten Theile absetzen; die Pocht fließt dann nach einander die Gräben und S wo sie das aufgeschlämmte Mehl absetzt.*

A. *Das Stoßsieb zur Scheidung der Erzstü*

wird. Die Pochtrübe fließt mpfe m, m, m.

ganzen Länge nach durch t der kleinen Zweigkanäle aschwerks dadurch nöthi. mpfe m, m, m nehmen die chwerke auf und bilden ein Pochtrübe der verschiede- ben Punkten in dies Labyrinth urichten, daß in jeden Sumpf mme eintreten. Aus den se Behälter, die außerhalb tzt dann das Waßer bei län- ufgeschlämten Theilchen ab.

stellt werden. Man mengt sie, gattirt sie, darauf nach bestimmten als passend bewährten Verhältnissen und setzt, wenn es nöthig ist, zur Beschickung, noch verschiedene fremdartige Stoffe hinzu. Die so aufbereiteten Schmelzhaufen werden nun in den Oefen verschmolzen.

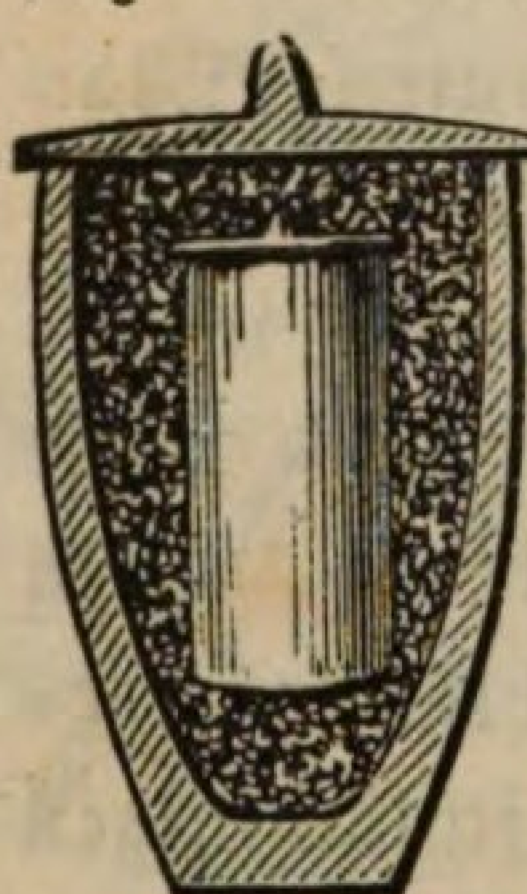
Die mechanische Vorbereitung, die sogenannte Aufbereitung, der Erze gehört bei der Gewinnung gewisser Metalle zu den wichtigsten Operationen. Sie muß mit viel Einsicht in die Art des Erzes ausgeführt werden. Verfahrungsarten, die an einem Orte das beste Resultat liefern, können an einem andern Orte völlig mißlingen, wo das Erz nicht denselben Aggregatzustand zeigt und von abweichender Gangart begleitet ist.

Die beigefügte Tafel zeigt eine perspectivische Ansicht eines Poch- und Waschwerkes zur mechanischen Vorbereitung mit den verschiedenen oben beschriebenen Schlämmungs-Apparaten. Man kann hier den Weg durch die verschiedenen Kanäle (Gräben) und die Anordnung der Absatzbecken (Sümpfe) verfolgen, welche gewöhnlich unter dem Fußboden der Werkstatt liegen. Diese Kanäle und Becken bilden ein ungeheures Labyrinth, dessen verschiedene Theile entsprechend den verschiedenen Schlämmungsapparaten, sich in den Punkten vereinigen, wo die schlammigen Gewässer ziemlich dieselben Stoffe mit sich führen. Ein und dasselbe Wasserrad RR′ setzt alle die verschiedenen Apparate in Bewegung.

Mangan.

Aequivalent: Mn=344, 7.

§ 746. Das Mangan läßt sich im metallischen Zustande durch Reduktion eines seiner Oxyde mittelst Kohle bei einer hohen Temperatur erhalten. Man glüht hiezu kohlensaures Manganoxydul heftig in einem verschlossenen Tiegel; das so erhaltene reine und sehr dichte Manganoxydul wird mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Holzkohle und $\frac{1}{10}$ geschmolzenen Borax innig gemengt. Es wird nun in einem gefütterten Kohlentiegel mittelst eines Gebläsefeuers so stark als möglich erhitzt. Der Zusatz von Borax bezweckt die leichtere Vereinigung der kleinen Metallkügelchen in eine einzige Masse. So dargestellt enthält das Metall noch eine gewisse Menge Kohlenstoff und verhält sich zum reinen Mangan, wie das Gußeisen zum Schmiedeeisen. Zu seiner Reinigung schmilzt man es noch einmal in einem kleinen gut verschlossenen Porcellantiegel mit etwas kohlensaurem Manganoxydul; das Ganze stellt man in einen verkitteten irdenen Tiegel (Fig. 451). Das so gereinigte Mangan besitzt eine gewisse Geschmeidigkeit. Es läßt sich feilen, aber es zerspringt unter einem starken Hammerschlage. Sein Bruch ist grau und einer gewissen Art von Gußeisen ähnlich. Seine Dichtigkeit ist ungefähr 8,0. Es ist eben so schwer schmelzbar (strengflüssig) wie Eisen.


Fig. 451.

Das Mangan zieht den Sauerstoff sehr begierig an; an feuchter Luft läuft es rasch an und bedeckt sich darauf schnell mit einer dunkelbraunen Schicht von Oxydhydrat. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird das Wasser vom Mangan langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzt. Wenn man auf ein Stück Mangan bläst, so bemerkt man den eigenthümlichen widerlichen Geruch, der sich entwickelt, wenn man ein Kohlenmetall in einer verdünnten Säure auflöst. Bei 100° zersetzt das Mangan das Wasser sehr schnell. Bei seiner Aufbe-

wahrung muß man es gegen Luftzutritt schützen. Gewöhnlich bewahrt man es, wie Kalium unter Steinöl auf, zweckmäßiger in einer zugeschmolzenen Glasröhre.

Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

§ 747. Wir kennen fünf verschiedene bestimmte Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff: die erste Verbindung, MnO, ist eine kräftige Basis; die zweite, Mn^2O^3, ist eine sehr schwache Basis; die dritte, MnO^2 ist weder eine Säure, noch eine Basis; die vierte, MnO^3 und die fünfte, Mn^2O^7 sind wahre Säuren.

Manganoxydul. MnO.

§ 748. Man erhält das Manganoxydul durch Reduktion eines höheren Manganoxydes mittelst Wasserstoffgas, oder durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul bei abgehaltener Luft. Man legt zu diesem Zwecke das kohlensaure Manganoxydul in die Kugel A des Glasrohrs ab (Fig. 452), läßt durch dies Rohr gut getrocknetes Wasserstoffgas hindurchstreichen. Wenn alle Luft völlig aus dem Rohr verdrängt ist, so erwärmt man die Kugel A

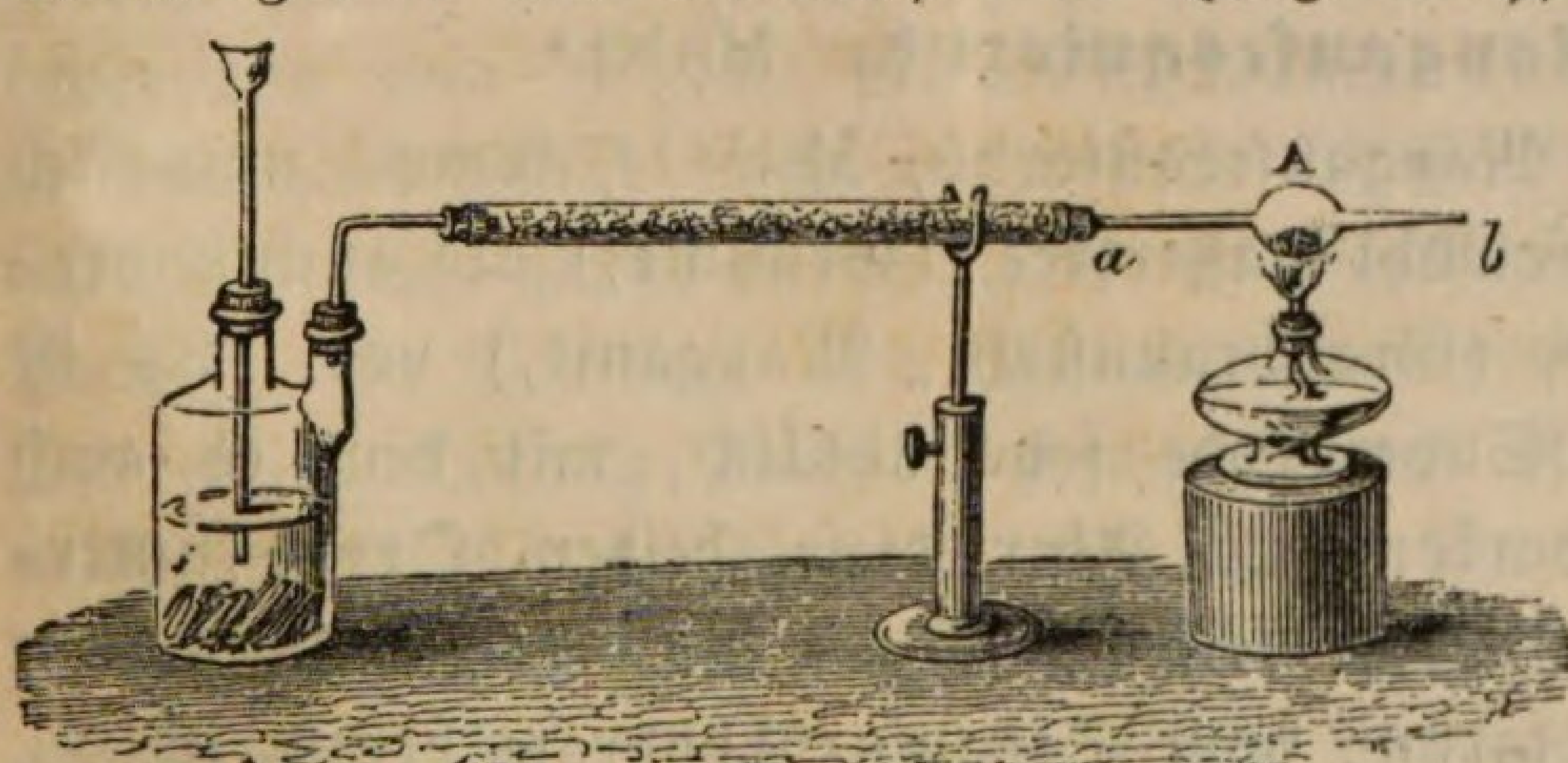


Fig. 452.

mit einer Weingeistlampe; das Salz verliert nun seine Kohlensäure und hinterläßt Manganoxydul. Die Gegenwart des Wasserstoffgases hat nur den Zweck die Berührung des Oxyduls mit dem atmosphärischen Sauerstoff und dessen höhere Oxydation zu verhindern. Man schließt dann vor der Lampe die ausgezogenen Theile b und c des Rohrs (Fig. 453).

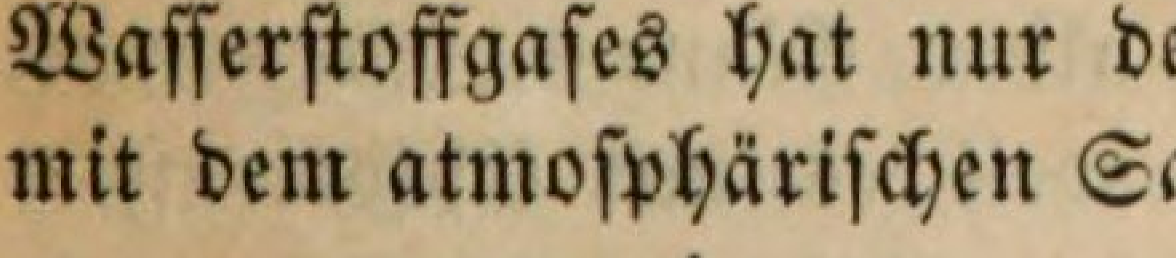


Fig. 453.

So erhalten stellt das Manganoxydul ein sehr zartes hellgrünes

Pulver dar, was sich an der Luft sehr leicht höher oxydirt, falls nicht stärker erhitzt wurde, als im eben beschriebenen Versuche. In einem viel dichteren Zustande und weniger leicht veränderlich erhält man es durch starkes Glühen des kohlensauren Salzes in einem Porcellanrohr.

Wenn man in einem Gebläsefeuer natürliches Mangansuperoxyd oder kohlensaures Manganoxydul, fest in einen Kohlentiegel gestampft, erhitzt, so erhält man schön grünes Oxydul als eine dichte Masse, die sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. An der Oberfläche ist dasselbe bisweilen mit einer Haut von reducirtem Metall überzogen; die Reduction des Oxyduls wird aber durch Cämentation nicht nach innen fortgepflanzt, sondern erfolgt nur bei unmittelbarer Berührung zwischen Oxyd und Kohle.

Das Manganoxydul ist eine kräftige Basis; es wird durch reines Kali aus seinen Auflösungen als weißes Hydrat gefällt; dieses verwandelt sich aber unter Absorption von Sauerstoff rasch in braunes Sesquioxydhydrat.

Mangansesquioxyd. Mn^2O^3.

§ 749. Das Mangansesquioxyd, Mn^2O^3, kommt natürlich krystallisirt vor, sowohl wasserfrei, (Braunit,) als auch hydratisch, Mn^2O^3HO, (Graubraunstein, Manganit,) vor. Es ist im Ansehn dem Superoxyde sehr ähnlich, mit dem es auch häufig gemengt vorkommt. Aber diese beiden Oxyde unterscheiden sich leicht durch die Farbe ihres Pulvers, welches vom Superoxyde dunkelgrau, vom Sesquioxydhydrate braun ist.

Mangansuperoxyd. MnO^2.

§ 750. Das Mangansuperoxyd, auch Manganbioxyd genannt, kommt am häufigsten von allen Manganoxyden vor. Es ist aber auch das werthvollste, weil es mit Chlorwasserstoffsäure die größte Menge von Chlor liefert. Es kommt in der Natur in dunkelgrauen, metallglänzenden, langen Prismen (Weichbraunstein oder Pyrolusit genannt) vor. Künstlich erhält man es als Hydrat durch Zersetzung von mangansaurem

Kali mit heißem Wasser; oder man leitet Chlorgas auf kohlensaures Manganoxydul, was man in Wasser suspendirt hat. Das Hydrat stellt so erhalten ein dunkelbraunes Pulver dar.

Wenn man Mangansuperoxyd in einer irdenen Retorte so lange erhitzt, bis es keinen Sauerstoff mehr entwickelt, so erhält man ein rothbraunes Pulver, welches 27,3% Sauerstoff enthält. Seine Formel ist Mn^3O^4, die man auch $MnO\,Mn^2O^3$ schreiben kann, da Säuren aus diesem rothbraunen Pulver MnO auflösen und Mn^2O^3 zurücklassen. Dies Manganoxydoxydul kommt auch natürlich krystallisirt vor (Hausmannit oder Glanzbraunstein).

Außer diesen Verbindungen findet sich in der Natur noch eine, entsprechend der Formel Mn^3O^5 Schwarzbraunstein oder Psilomelan genannt.

Mangansäure und Uebermangansäure MnO^3 u. Mn^2O^7.

§ 751. Diese beiden Mangansäuren erhält man durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Aetzkali bei Gegenwart von Sauerstoff oder von solchen Stoffen, die leicht Sauerstoff abgeben. Wenn man gleiche Theile sehr fein zertheiltes Mangansuperoxyd und Aetzkali bei abgehaltener Luft erhitzt und die geschmolzene Masse in wenig kaltem Wasser aufnimmt, so erhält man eine grüne Lösung und als Rückstand ein braunrothes Pulver, ein Gemenge von Mangansuperoxyd mit Sesquioxyd. Die grüne Lösung enthält mangansaures Kali $KO+MnO^3$ nebst überschüssigem Aetzkali. Ein Theil des Superoxydes wird dabei zersetzt und zu Sesquioxyd, Mn^2O^3 reducirt; der dadurch abgeschiedene Sauerstoff tritt an einen anderen Theil des Superoxydes und bildet damit Mangansäure MnO^3. Bei jener Darstellung wird die Ausbeute an mangansaurem Kali noch reicher, wenn man bei dem Erhitzen die Luft zutreten läßt oder die Erhitzung in einem Sauerstoffgasstrome vornimmt. Man mischt 1 Th. höchst fein gepulvertes Mangansuperoxyd und 1 Th. Aetzkali in möglichst wenig Wasser gelöst. Die in einer Porcellanschaale getrocknete Masse bringt man in Stückchen in ein weites Rohr von hartem Glase, das mit einer kleinen Retorte, worin sich chlorsaures Kali befindet, in Verbindung steht. Man

erhitzt das Rohr zum dunklen Rothglühen, während man gleichzeitig durch Erhitzen des chlorsauren Kali einen Strom von Sauerstoff durch das Glasrohr strömen läßt. Wenn dies lange genug fortgesetzt ist, so löst man die Masse in kaltem Wasser auf; die schön smaragdgrüne Lösung filtrirt man durch etwas Asbest, den man in eine Trichterröhre gesteckt hat. Man läßt die Flüssigkeit nun unter der Luftpumpe über einer Schaale mit concentrirter Schwefelsäure verdampfen. So erhält man schön grüne Krystalle von mangansaurem Kali, zwischen denen sich zwar gewöhnlich auch farblose Krystalle von Kalihydrat finden, die sich indessen leicht durch Auslesen entfernen lassen. Die Mutterlauge an den Krystallen läßt man von einer unglasirten Porcellanplatte absorbiren.

Diese grünen Krystalle von mangansaurem Kali, $KO+MnO^3$ lösen sich in ziemlich concentrirter Kalilauge unzersetzt auf und lassen sich aus dieser Lösung wieder krystallisirt erhalten. Bringt man sie aber in reines Wasser, so erfolgt sogleich eine Zersetzung; man erhält eine schöne rothe Lösung und einen braunen Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat. Die rothe Lösung enthält nun übermangansaures Kali $KO+Mn^2O^7$. Diese leichte Zersetzung der Mangansäure, selbst in Verbindung mit einer so starken Basis wie Kali macht die Darstellung der isolirten Säure unmöglich.

Erhitzt man Mangansuperoxyd in Berührung mit Sauerstoff, mit Natron oder Baryt, so erhält man deren grüne mangansaure Salze. Der mangansaure Baryt ist ein grünes in Wasser fast unlösliches Pulver.

Wenn man das grüne geschmolzene Gemenge von mangansaurem Kali mit Aetzkali und Manganoxyd in heißem Wasser löst und das Ganze einige Zeit mit dem Rückstande sieden läßt, so erhält man eine intensiv rothe Lösung, die, durch Asbest filtrirt, nach dem Verdunsten unter der Luftpumpe, dunkelrothe prismatische Krystalle von übermangansaurem Kali giebt. Um es aber in etwas beträchtlicher Menge zu erhalten, verfährt man am einfachsten auf folgende Weise: Man mengt 1 Th. höchst fein gepulvertes Mangansuperoxyd mit 1 Th. chlorsaurem

Kali; ferner löst man 1¼ Th. Aetzkali in möglichst wenig Wasser und trägt in diese Lösung jenes Gemenge ein; den so erhaltenen Teig trocknet man in einer Porcellanschale ein. Während des Eintrocknens bildet sich eine beträchtliche Menge von mangansaurem Kali. Man bringt die Masse nun in einen irdenen Tiegel, den man langsam zum Dunkelrothglühen erhitzt. Dann läßt man die Masse mit Wasser in einem Kolben sieden. Die rothe Lösung wird durch Asbest abfiltrirt, in einer Porcellanschale abgedampft, die mit der Spirituslampe erhitzt wird. Nach gehörigem Abdampfen giebt sie dann beim Erkalten Krystalle von übermangansaurem Kali. Zur Reinigung löst man es noch einmal in möglichst wenig siedendem Wasser und läßt es wieder krystallisiren. Bei 15° fordert 1 Th. Salz 16 Th. Wasser zur Lösung, in heißem Wasser ist es leichter löslich.

Aus einer heißen Lösung von übermangansaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd setzen sich beim Erkalten schöne Krystalle von übermangansaurem Silberoxyd ab. Mittelst dieses Salzes lassen sich von den meisten andern Metalloxyden übermangansaure Salze erhalten durch doppelte Zersetzung mittelst des betreffenden Chlormetalls. Man reibt das übermangansaure Silberoxyd mit dem Chlormetalle in dem gehörigen Verhältnisse zusammen, so daß alles Chlor mit allem Silber gerade auf Chlorsilber bildet, was man entweder durch Absetzen oder mittelst Filtration durch Asbest abscheidet.

Um die freie Uebermangansäure zu erhalten, zersetzt man übermangansauren Baryt durch tropfenweise zugesetzte Schwefelsäure; man läßt den schwefelsauren Baryt absetzen und erhält so eine schön rothe Lösung der Säure, die sich aber sehr leicht, selbst schon in der Kälte, zersetzt.

Organische Substanzen zersetzen die mangansauren und übermangansauren Verbindungen sehr rasch, indem sie diesen Säuren einen Theil ihres Sauerstoffs entziehen. Man darf aus diesem Grunde ihre Lösungen nie durch Papier filtriren. Wenn man eine rothe Lösung von übermangansaurem Kali, die überschüssiges Kali enthält, auf ein Papierfilter gießt, so

geht gewöhnlich eine grüne Lösung von mangansaurem Salze durch. Ist die Lösung sehr verdünnt, oder filtrirt sie sehr langsam, so geht die Lösung auch wohl ganz farblos durch, während sich das Papier stark braun färbt durch Mangansuperoxydhydrat, was sich in den Poren des Papiers abgesetzt hat.

Wenn man in eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali eine concentrirte Lösung von Aetzkali gießt, so ändert die Flüssigkeit ihre Farbe; sie wird zuerst violett und dann schön smaragdgrün. Das übermangansaure Kali verwandelt sich in mangansaures Kali und eine doppelt so große Menge von Kali als vorher tritt in die Verbindung ein:

$$(KO + Mn^2O^7) + KO = 2(KO + MnO^3) + O.$$

Der abgeschiedene Sauerstoff entweicht, wenn die Lösung stark verdünnt ist, nur zum sehr kleinen Theile. Diese Reduction ist hier als die Wirkung der kräftig basischen Eigenschaften des Kali's zu betrachten, was sich so viel als möglich zu sättigen strebt. Der Farbenwechsel der Lösung erfolgt nicht plötzlich; wenn man das Kali in kleinen Portionen zusetzt, so durchläuft die Flüssigkeit alle Stufen von Violett vom Roth bis zum Grün.

Wie wir oben sahen, zerfällt eine Lösung von mangansaurem Kali durch Kochen in Manganoxydhydrat und in übermangansaures Kali; nur darf die Lösung nicht sehr concentrirt sein. Die Verwandlung des grünen mangansauren Salzes in rothes übermangansaures Salz findet schon in der Kälte ohne sichtbare Ausscheidung von Superoxyd statt, wenn man die grüne Lösung nur hinlänglich stark mit Wasser verdünnt oder länger an der Luft stehen läßt, oder auch einen Strom von Sauerstoffgas hindurchleitet. Wegen dieses Farbenwechsels hat man das mangansaure Kali früher mineralisches Chamäleon genannt.

Ein Zusatz von Säuren, selbst von Kohlensäure, beschleunigt die Umwandlung der Mangansäure in Uebermangansäure; fügt man eine stärkere Säure im Ueberschuß hinzu, so entfärbt sich die Lösung gänzlich, und unter Entwicklung von Sauerstoffgas bildet sich ein Manganoxydulsalz.

Unter den Sauerstoff-Verbindungen des Mangans bilden nur zwei mit Säuren Salze. Diese basischen Oxyde sind: das Manganoxydul und das Mangansesquioxyd.

Manganoxydulsalze.

§ 752. Die Manganoxydulsalze sind meistens blaß rosenroth oder amethystroth gefärbt. Ihre Lösung giebt mit Kali und Natron einen weißen Niederschlag von Manganoxydulhydrat, der sich an der Luft rasch bräunt, und zwar um so schneller, je mehr der Niederschlag mit der Luft in Berührung kommt. Ammoniak fällt ebenfalls Oxydulhydrat, die Fällung ist aber ähnlich wie die der Magnesia (§ 538) durch Ammoniak unvollständig. Enthielt die Manganlösung Ammoniaksalze oder freie Säure, so daß das zugesetzte Ammoniak mit der Säure zuerst Ammoniaksalz bildet, so wird das in der Lösung befindliche Doppelsalz von Manganoxydul und Ammoniak durch dies letztere nicht mehr gefällt. War die Manganoxydullösung neutral, so erhält man beim ersten Zusatze von Ammoniak einen weißen Niederschlag von Oxydulhydrat, die Säure des Manganoxydulsalzes hat dann aber bald mit dem Ammoniak hinlänglich viel Ammoniaksalz gebildet, um eine weitere Fällung zu verhindern; setzt man dann Ammoniak im Ueberschuß hinzu, und hat der weiße Niederschlag sich noch nicht zu braunem Sesquioxydhydrat oxydiren können, so lößt sich alles wieder auf. An der Luft setzt sich aus dieser Lösung unter Absorption von Sauerstoff rasch alles Mangan als Sesquioxydhydrat ab.

Kohlensaure Alkalien geben in Lösungen von Manganoxydulsalzen einen schmutzig weißen Niederschlag; Kaliumeisencyanür fällt sie rosenroth; Schwefelwasserstoff fällt sie gar nicht, sobald nur der mindeste Ueberschuß von Säure vorhanden ist; die Sulfhydrate der Alkalien fällen aber gelblichröthliches Schwefelmangan.

Schwefelsaures Manganoxydul.

§ 753. Man erhält dies Salz durch Erhitzen von natürlichem Mangansuperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure, wobei sich Sauerstoffgas entwickelt. Auch der bei Bereitung von Sauerstoffgas bleibende geglühte Rückstand von rothem Manganoxyd läßt sich hierzu benutzen; oder man zersetzt das bei der Chlorentwickelung aus Salzsäure und Mangansuperoxyd beiläufig erhaltene Manganchlorür mit Schwefelsäure. Je nach der Temperatur, bei der das Salz krystallisirt, nimmt es verschiedene Mengen von Wasser auf und verschiedene Krystallformen an. Unter 6° krystallisirt das Salz $MnO + SO^3 + 7\,HO$, isomorph mit dem Salze: $FeO + SO^3 + 7\,HO$. Zwischen 6—20° krystallisirt das Salz $MnO + SO^3 + 5\,HO$, isomorph mit dem Salze: $CuO + SO^3 + 5\,HO$. Zwischen 20—30° erhält man ein Salz $MnO + SO^3 + 4\,HO$, isomorph mit dem Salze $FeO + SO^3 + 4\,HO$.

Kohlensaures Manganoxydul.

§ 754. In der Natur findet sich dieses Salz in Rhomboëdern, deren Winkel mit denen des kohlensauren Kalks fast ganz übereinkommen; die Krystalle sind gewöhnlich rosenroth oder blaßviolett gefärbt. Sie sind meistens kein reines kohlensaures Manganoxydul, sondern enthalten gewöhnlich auch etwas kohlensaures Eisenoxydul und kohlensauren Kalk, doch in ganz wechselnder unbestimmter Menge, wodurch die Krystallform aber nicht geändert wird; was also auch den Isomorphismus zwischen Eisen- und Mangan-Oxydul zu erkennen giebt. Das aus Lösungen von Manganchlorür oder von schwefelsaurem Manganoxydul durch kohlensaures Natron gefällte kohlensaure Manganoxydul ist ein schmutzig weißes Pulver, welches sich in kohlensäurehaltigem Wasser auflöst.

Durch Auflösung desselben in anderen Säuren kann man leicht beliebige andere Manganoxydulsalze erhalten.

Mangansesquioxydsalze.

§ 755. Das Mangansesquioxyd verbindet sich zwar mit Säuren, doch haben diese Salze keine große Beständigkeit. Manganoxydhydrat löst sich in schwach erwärmter Schwefelsäure zu einer schön rothen Flüssigkeit, die mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak versetzt, beim Verdunsten oktaëdrische Krystalle eines sogenannten Manganalauns $= Mn^2O^3 + 3SO^3 + KO + SO^3 + 24HO$ liefert. Die Entstehung dieser Verbindung beweist, daß man das Mangansesquioxyd als ein besonderes Oxyd, isomorph der Thonerde zu betrachten hat, und nicht als eine Verbindung von Oxydul und Superoxyd. Leicht oxydirbare Substanzen reduciren das Oxydsalz rasch zu Oxydulsalz, wobei sich die Lösung entfärbt. Man benutzt dies Verhalten bisweilen um zu erkennen, ob die Oxydation eines Körpers vollständig statt gefunden hat, z. B. um in Schwefelsäure schweflige Säure, um in Salpetersäure salpetrige Säure zu erkennen.

Schwefelmangan.

§ 756. Wasserhaltiges Schwefelmangan erhält man durch Fällung einer Manganoxydullösung mit Kalium- oder Ammonium-Sulfhydrat, als ein blaßgelbrothes Pulver, welches sich in Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auflöst. Wasserfrei erhält man das Schwefelmangan durch Glühen von Superoxyd mit Schwefel, wobei sich schweflige Säure entwickelt:

$$MnO^2 + 2S = MnS + SO^2.$$

Erst zuletzt steigert man die Hitze bis zum Glühen, um allen überschüssigen Schwefel zu verjagen. Auf diese Weise erhält man indessen fast stets ein Gemenge von Oxydul und von Schwefelmangan. Will man letzteres rein erhalten, so zersetzt man glühendes Manganoxyd durch Dämpfe von Kohlensulfid.

Manganchlorür und Manganchlorid.

§ 757. Manganchlorür erhält man durch Erhitzen von natürlichem Superoxyde mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlorgas. Durch den Eisengehalt des Superoxydes wird das so erhaltene Chlorür stets mit etwas Eisenchlorid verunreinigt. Um dies abzuscheiden verdampft man die Lösung vollständig zur Trockne, um alle freie Säure zu verjagen; nimmt den Rückstand wieder in Wasser auf und läßt dann die Lösung mit etwas kohlensaurem Manganoxydul einige Zeit kochen, wodurch das letzte Eisensesquioxyd vollständig gefällt wird.

Das Manganchlorür krystallisirt mit 4 Aeq. Krystallwasser. Bei 100° giebt es 2 Aeq. Wasser ab; bei höherer Temperatur wird es wasserfrei und geräth endlich in feurigen Fluß. Schmilzt man es bei Luftzutritt, so treibt der Sauerstoff das Chlor aus und es bleibt Oxyd zurück. Man hat versucht dies Verhalten zu benutzen, um aus dem Manganchlorür, was man in den Chlorkalkfabriken in so ungeheuren Mengen erhält, etwas Vortheil zu ziehen: man röstete das Manganchlorür in einem Flammofen und leitete die stark chlorhaltigen Gase in die zur Chlorkalkbereitung bestimmten Kammern. Diese bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführte Röstung lieferte als Rückstand Mangansesquioxyd, was nun durch Behandlung mit Salzsäure wiederum eine neue Portion Chlor lieferte. Indessen giebt es nur halb so viel Chlorgas als eine gleiche Portion Superoxyd. Da ferner diese Arbeiten zu bedeutende Kosten verursachen, so hat man dies Verfahren ganz aufgegeben.

§ 758. Manganchlorid, Mn^2Cl^3 erhält man durch kaltes Auflösen von Sesquioxyd in Chlorwasserstoffsäure. Die so erhaltene rothe Lösung entwickelt beim Erhitzen Chlorgas und wird zu Manganchlorür.

Bestimmung des Mangans; Scheidung desselben von den bisher betrachteten Metallen.

§ 759. Gewöhnlich fällt man das Mangan aus seinen Lösungen im Kochen durch kohlensaures Natron als kohlensaures Manganoxydul, was dann mit siedendem Wasser gut ausgewaschen und bei starker Rothglühhitze in rothes Manganoxyd, Mn^3O^4, verwandelt und als solches gewogen wird. 100 Th. desselben enthalten 72, 11 Mangan. Das kohlensaure Manganoxydul wird nämlich, wohl getrocknet, mit dem Filter im Platintiegel geglüht, worauf man den Tiegel mit seinem Deckel in einen kleinen irdenen Tiegel stellt und darin noch einmal zum heftigen Rothglühen erhitzt. Enthält eine Flüssigkeit, aus der das Mangan gefällt werden soll, viele Ammoniaksalze, so muß man sie mit kohlensaurem Natron mit Ueberschuß versetzen, eindampfen und dann wieder in Wasser aufnehmen.

§ 760. Von den Alkalien trennt man das Mangan entweder durch kohlensaures Natron oder durch Ammoniumsulfhydrat. Das durch Letzteres gefällte Schwefelmangan muß mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen werden. Man löst den Niederschlag dann wieder in einer Säure und fällt ihn mit kohlensaurem Natron.

Um Mangan von Baryt und Strontian zu trennen fällt man die beiden Letzteren mit schwefelsaurem Natron als schwefelsaure Salze. Von Kalk und Magnesia scheidet man das Mangan auch durch Ammonsulfhydrat; die Magnesia haltende Lösung muß hiebei nur zweckmäßig verdünnt werden.

Von Thonerde und Beryllerde kann man das Manganoxydul leicht durch Aetzkali trennen, welches im Ueberschusse zugesetzt jene beiden Erden, zumal nach einigem Kochen leicht auflöst, während das Mangan als Sesquioxydhydrat gefällt wird.

Untersuchung der Oxyde des Mangans.

§ 761. Ueberall wo das Chlorgas in beträchtlicher Menge entwickelt wird, wie z. B. in Chlorkalkfabriken, so wie bei Bereitung des Bleichwassers für die Leinenbleichereien, ist der

Verbrauch von Mangansuperoxyd so beträchtlich, daß es von großer praktischer Wichtigkeit wird, die im Handel vorkommenden Sorten von Braunstein auf ihre größere oder geringere Brauchbarkeit zur Chlorentwickelung zu prüfen; da das käufliche Superoxyd, der Braunstein, stets mit bald mehr, bald weniger Gangart und Mangansesquioxyd gemengt ist, so fragt es sich, wie der Techniker möglichst leicht bestimmen kann, wie viel Chlor ein gegebenes Gewicht Braunstein mit Salzsäure liefern kann.

Aus 3,98^{gr} reinem Mangansuperoxyd kann mit Salzsäure 1 Liter trocknes Chlorgas (bei 0° und 760^{mm} Druck) erhalten werden. Fängt man diese Menge von Chlorgas in einer verdünnten Kalilösung auf und fügt man dann so viel Wasser zu, daß das ganze einen Liter beträgt, so erhält man natürlich eine Lösung die genau ihr gleiches Volum Chlor enthält, also 100 Grad am Chlorometer zeigen muß. Die Lösung, welche man erhalten hat, indem man das aus 3,98^{gr} käuflichem Braunstein mit Salzsäure entwickelte Gas in eine schwache Kalilösung leitete, deren Volum dann auch auf ein Liter gebracht wurde, wird weniger Chlor enthalten, als wenn ganz reines Mangansuperoxyd angewandt wäre. Bestimmt man nun den Chlorgehalt in derselben nach den gewöhnlichen chlorometrischen Proben (§ 572), so ergiebt sich damit natürlich auch der Werth des probirten Oxydes. Gesetzt z. B. man finde auf chlorometrischem Wege für die Lösung 60°, so schließt man daraus, daß bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen von reinem Superoxyde und vom probirten Oxyde die damit zu erhaltenden Mengen von Chlor sich verhalten wie 100 : 60. Um also eben so viel Chlor zu erhalten, wie man mit 1 Kilogramm reinem Superoxyde erhält, muß von dem von 60° statt 1 Kilogr.: $\frac{100}{60} = 1.67^{Kil.}$ nehmen.

§ 762. Man greift aus verschiedenen Stellen der Masse ohne zu wählen kleine Stücke heraus, die vereinigt, als eine Probe von mittlerem Gehalt der Masse angesehen werden können. Von dieser sehr fein gepulverten Masse wägt man genau 3,98 ab, die man in den kleinen Kolben A (Fig. 454) bringt, der

etwa 5 Centimeter im Durchmesser hat. Durch den Kork des Kolbens führt ein gebogenes Gasleitungsrohr das Gas in den Kolben B der bis an den Hals gefüllt etwa ½ Liter faßt; bis dahin wird der Kolben dann mit einer schwachen Kalilauge gefüllt und schief gestellt. In einem Glasrohr, worin der Inhalt von 25 Kubikcentimetern abgemessen und bezeichnet ist, mißt man die gehörige Menge Salzsäure ab, schüttet sie auf den schon im Kölbchen A befindlichen Braunstein und steckt dann den Kork fest auf, worauf man allmählig erwärmt. Das Chlorgas treibt erst die Luft aus dem Kölbchen durch das Rohr in den oberen Raum des Kolbens B, dies Luftvolum ist so gering, daß es die Flüssigkeit noch nicht aus dem Kolben drängt. Zuletzt erhitzt man die Flüssigkeit im Kölbchen A zum Kochen, der Wasserdampf treibt dann alles Chlor vor sich her in den Kolben B, worauf man diesen zurückzieht, um ein Zurücksteigen aus B nach A zu verhüten; die Flüssigkeit in B wird nun chlorometrisch geprüft.

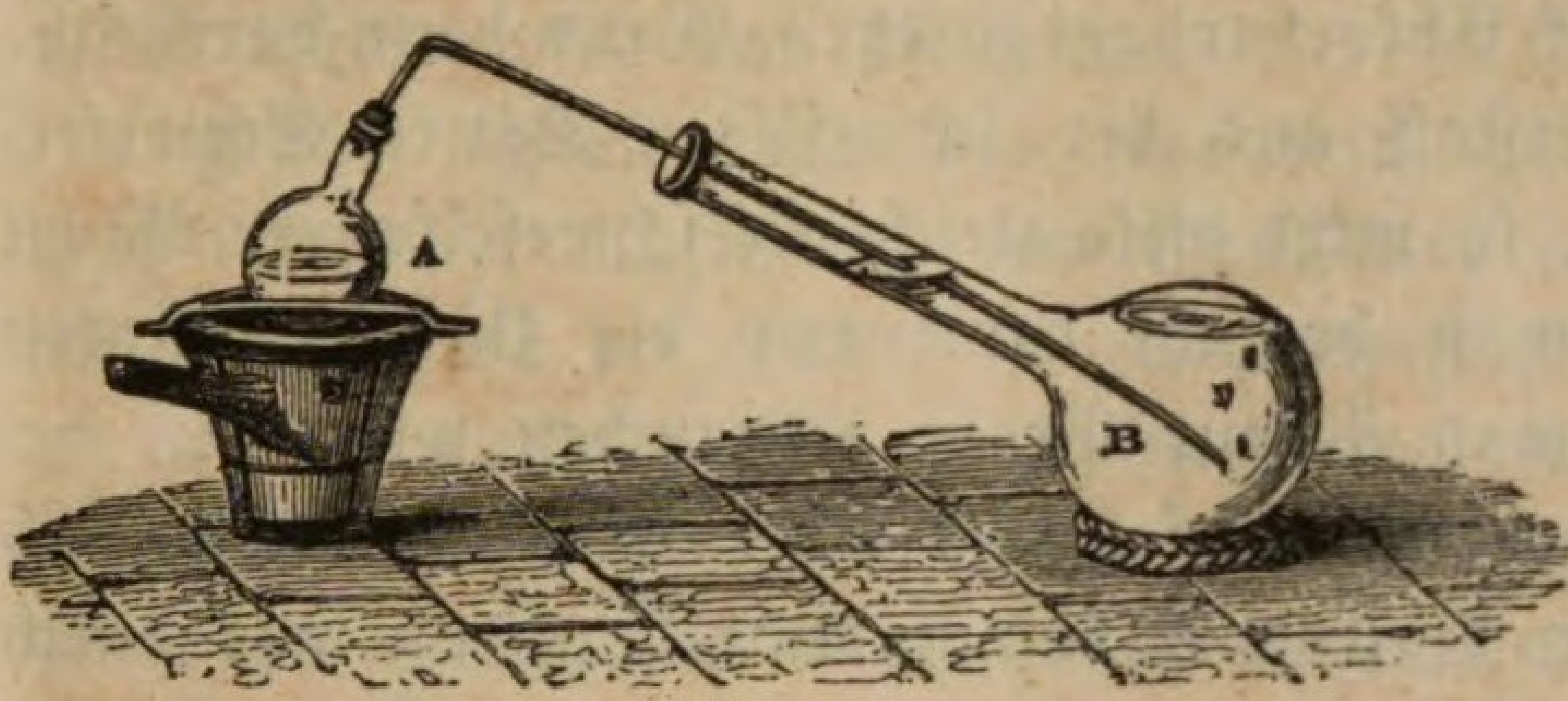


Fig. 454.

§ 763. Statt der Kalilauge kann man in den Ballon B auch eine Lösung von schwefliger Säure füllen, die aber frei von Schwefelsäure sein muß. So wie das Chlor in diese Lösung gelangt, verwandelt es eine bestimmte Menge schweflige Säure in Schwefelsäure. Man setzt hernach Chlorbaryum zu und verjagt alle überschüssige schweflige Säure durch Kochen. Aus der Menge des abfiltrirten und geglühten schwefelsauren Baryts findet sich der proportionale Gehalt des Braunsteins an reinem Superoxyde; 3,98^{gr} reines Mangansuperoxyd müssen 10,65^{gr} schwefelsauren Baryt liefern.

Vor jeder Probe muß man die schweflige Säure prüfen, ob sie auch frei von Schwefelsäure ist; man setzt der Lösung ein paar Tropfen von Chlorbaryum zu, wodurch kein Niederschlag hervorge-

bracht werden darf. Man kann der schwefligen Säure vor ihrer Aufbewahrung gleich Chlorbaryum zusetzen. Wenn dann durch Absorption von Sauerstoff aus der schwefligen Säure Schwefelsäure gebildet wird, so wird diese gleich als schwefelsaurer Baryt abgeschieden, und man braucht dann nur die klare Flüssigkeit abzugießen, wenn man sie zur Probe gebrauchen will.

Die beste Anordnung dieses Versuches ist aber in Fig. 455 angegeben. In den Ballon **A** bringt man Wasser, was durch Auskochen von Luft befreit ist, worin man eine passende Menge Chlorbaryum auflöst. Durch dies Wasser leitet man bis es erkaltet ist, einen Strom von Wasserstoffgas, welches aus der tubulirten Flasche **B** entwickelt wird. Wenn alle Luft aus **A**

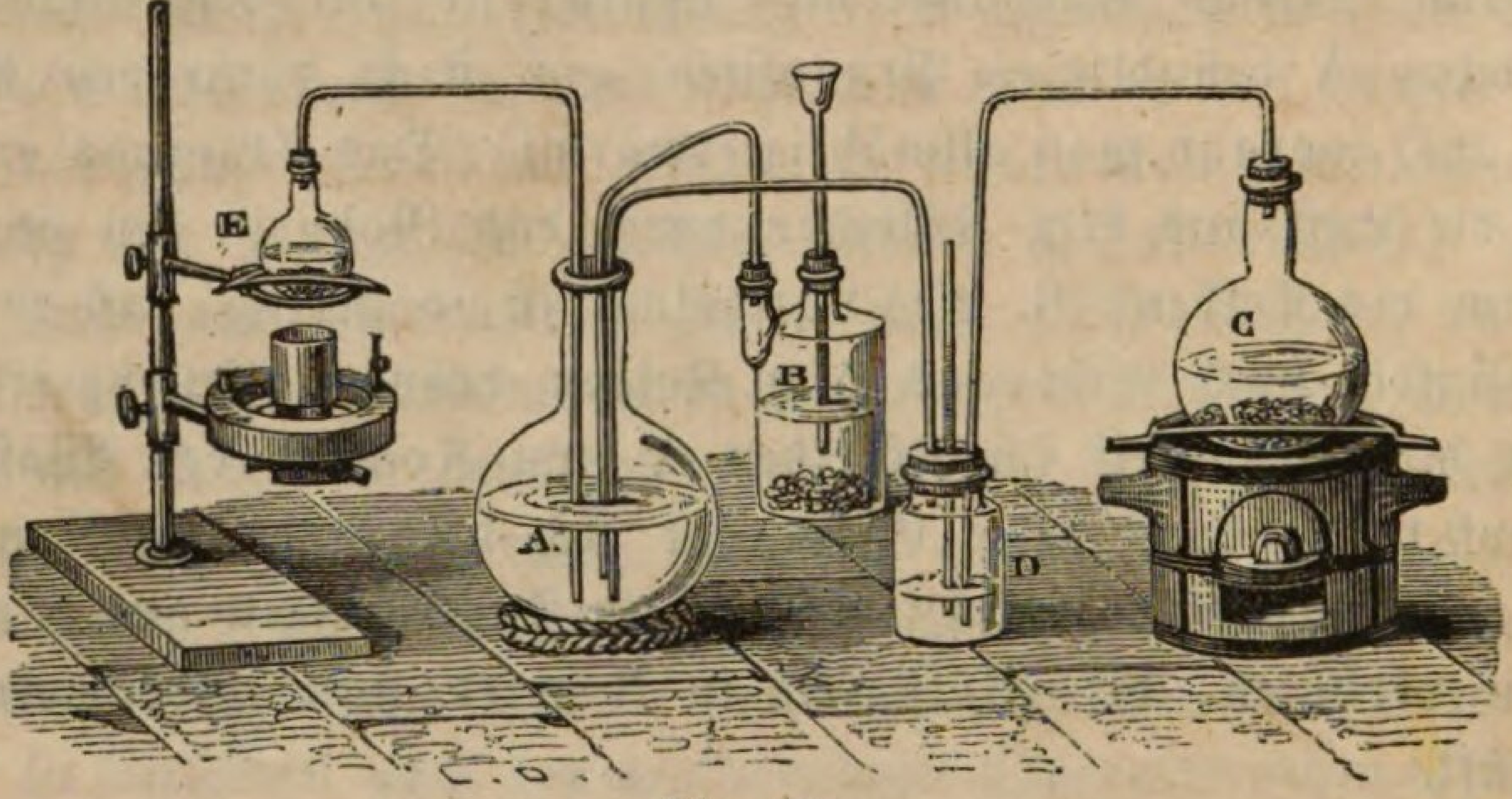


Fig. 455.

durch das Wasserstoffgas verdrängt ist, so läßt man einen Strom von schwefliger Säure einströmen; diese wird im Kolben **C** durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Kupfer entwickelt. Die schweflige Säure wird in der kleinen Flasche **D**, worin sich wenig Wasser befindet, gewaschen. Endlich erhitzt man in dem Kölbchen **E** 3,98gr Braunstein mit Salzsäure und leitet das entwickelte Chlorgas in den Ballon **A**. Hier verwandelt das Chlorgas gleich eine entsprechende Menge von schwefliger Säure in Schwefelsäure, welche dann sogleich als schwefelsaurer Baryt niederfällt. Um dann die überschüssige schweflige Säure zu verjagen, erhitzt man die Flüssigkeit in **A** zum Kochen, wobei man

aber beständig Wasserstoffgas durchströmen läßt. Der schwefelsaure Baryt wird nun abfiltrirt.

§ 764. Man kann das sehr fein geriebene Manganoxyd auch mit einer Auflösung von Oxalsäure erhitzen. Dabei giebt das Superoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs an die Oxalsäure ab und verwandelt diese in Kohlensäure, während das so entstandene Manganoxydul sich mit einer andern Portion Oxalsäure zu oxalsaurem Manganoxydul vereinigt. Die entwickelte Kohlensäure kann man in Barytwasser auffangen, es fällt dann kohlensaurer Baryt nieder. Am besten läßt man aber die entwickelte Kohlensäure von einer concentrirten Kalilauge in einem gewogenen Kugelapparate absorbiren; in diesem Falle muß die Kohlensäure aber, bevor sie in das Kali gelangt, mittelst concentrirter Schwefelsäure getrocknet werden.

§ 765. Um den Werth des Braunsteins genau beurtheilen zu können, genügt es aber nicht, die Menge von Chlorgas zu kennen, die er aus Salzsäure entwickeln kann, sondern man muß auch die Menge von Salzsäure bestimmen, die zur Entwickelung jener Menge von Chlorgas nöthig ist. Wenn der Braunstein reines Superoxyd ist, so giebt die Hälfte der nöthigen Säure ihr Chlor ab. Wenn aber der Braunstein reines Sesquioxyd ist, so wird nur aus einem Drittel der Säure das Chlor frei werden. Um dieselbe Menge von Chlor zu erhalten, muß man also im letzten Falle anderthalbmal so viel Salzsäure nehmen als im ersten. Enthält der Braunstein endlich noch beigemengte Gangart von einem Kalkstein, oder Baryt oder Eisenoxyd, so werden diese Basen einen Theil der Salzsäure binden, der also auch nicht zur Chlorentwickelung beiträgt. Um den Verbrauch an Salzsäure zu bestimmen, muß man zuerst durch einen besondern Versuch die Menge der wasserfreien Säure in den 25 Cubikcentimetern Salzsäure, die man anwendet, bestimmen. Darauf behandelt man 3,98^{gr} Braunstein mit 25 Cub. Centim. Salzsäure. Man erhitzt den kleinen Kolben, der die Mischung enthält, allmählig; das Entwickelungsrohr leitet das Gas aus dem kleinen Kolben in eine kleine Vorlage, deren Wände nur mit Wasser benetzt sind; das Chlorgas ent-

weicht frei in die Luft, während sich die geringe Menge Salzsäure, welche verdampfte, hier verdichtet. Wenn sich kein Chlor mehr entwickelt, so gießt man, was sich in der Vorlage verdichtete, in den Kolben zurück, und verdünnt dann das Ganze mit Wasser, daß es einen halben Liter bildet. Um nun die Menge der noch vorhandenen freien Säure zu bestimmen, setzt man eine titrirte Auflösung von Kali zu, bis der Niederschlag von Manganoxydulhydrat, der bei Zusatz jedes Tropfens entsteht, sich nicht mehr wieder auflöst beim Umschütteln. Dieser Versuch ergiebt die Menge von wasserfreier Salzsäure, die von 3,98^{gr} Braunstein nicht zersetzt wurde, sondern frei übrig blieb; nach dem Ergebnisse der früheren Bestimmung des Gehaltes der Salzsäure an wasserfreier Säure kann man dann leicht berechnen, wieviel von den 25. Cub. Cent. Salzsäure überschüssig vorhanden und wieviel wirklich verbraucht war.

Eisen.

Aequivalent: Fe = 350.

§ 766. Kein Metall ist den Menschen durch seine vielfache Benutzung so wichtig und so unentbehrlich geworden als das Eisen. Es wird in drei verschiedenen Zuständen angewandt:

1) Als weiches Eisen oder Schmiedeeisen.
2) Als Stahl.
3) Als Gußeisen.

Stahl und Gußeisen sind kein reines Eisen, sondern Verbindungen von Eisen mit kleinen, aber wechselnden Mengen von Kohle und Silicium.

Das weiche Eisen oder Stabeisen des Handels ist auch kein chemisch reines Eisen. Es enthält eine geringe Menge von Kohle und oft Spuren von Phosphor und Schwefel, die dann von merklichem Einfluß auf die Eigenschaften des Eisens sind.

Das Eisen was zu kleinen Schlosserarbeiten verbraucht wird, ist beinahe reines Eisen, am reinsten ist aber das, was zu den feinsten Drähten, wie z. B. Clavierdraht, ausgezogen wird, denn nur sehr reines Eisen läßt sich fein ausziehen.

Um chemisch reines Eisen zu erhalten nimmt man Clavierdraht, schneidet ihn in Stücke von gleicher Länge, aus denen man kleine Bündel macht. Diese werden an ihrer Oberfläche etwas oxydirt, entweder dadurch, daß man sie einige Augenblicke an der Luft erhitzt, oder besser in einem Porzellanrohr, durch welches ein Strom von Wasserdampf durchgeleitet wird. Diese oxydirten Bündel bringt man in einem Porzellantiegel mit ein wenig Glaspulver, und stellt das Ganze in einen hessischen Tiegel, den man äußerlich mit Thon verstreicht. Wenn man nun in einem Windofen gehörig stark erhitzt, so werden die dem Eisen noch beigemengten geringen Mengen von Kohle, Schwefel, Phosphor, Kiesel u. s. w. durch den Sauerstoff des Eisenoxydes verbrannt; sie werden dann mit dem übrigen Eisenoxyde von der geschmolzenen Glasmasse aufgenommen und bilden damit eine Schlacke, unter welcher sich, wenn die Hitze stark genug war, das reine geschmolzene Eisen als ein Kuchen ansammelt. Das reine Eisen ist weißer als das Eisen des Handels; es ist auch geschmeidiger, aber es hat eine geringere Zähigkeit.

Auch durch Reduction eines reinen Eisenoxydes mittelst Wasserstoffgas kann man reines Eisen erhalten. Diese Reduction erfolgt schon bei sehr niedriger Temperatur, nämlich bei dunkler Rothglühhitze; es kann dazu der kleine Apparat (Fig. 452) dienen, den wir bei der Darstellung des Manganoxyduls beschrieben haben. Man erhält dann in der Kugel das metallische Eisen als ein grauschwarzes Metallpulver; soll es aufbewahrt werden, so muß das Glasrohr vor der Lampe an beiden Enden zugeschmolzen werden, während beständig Wasserstoffgas einströmt; sonst zieht das äußerst fein zertheilte Eisen den Sauerstoff der Luft mit solcher Begierde an, daß es sich entzündet; deshalb hat man das so reducirte Eisen pyrophorisches Eisen genannt. Reducirt man aber das Oxyd bei hoher Temperatur

in einem Porcellanrohr, so sintert es dabei zusammen, nimmt Metallglanz an und oxydirt sich dann an trockner Luft nicht mehr.

Völlig reines Eisen erhält man auch durch Erhitzen von Eisenchlorür in einem Strome von Wasserstoffgas. In diesem Falle legt sich das reducirte Eisen wie eine spiegelnde glänzende Schicht an die Glaswände an, worin man bisweilen kleine wohl ausgebildete würfelförmige Krystalle erkennen kann.

§ 767. Das Gefüge im Eisen des Handels ist je nach der Art und Weise, wie es bearbeitet ist, sehr verschieden. Das reine Eisen, welches nach allen Richtungen gleichförmig gehämmert und ausgezogen ist, besitzt ein sehr feines glänzendes Korn, ist es aber in Stäbe ausgezogen, so zeigt es oft in der Richtung der Länge der Stäbe, ein sehr deutlich faseriges Gefüge, was sich leicht erkennen läßt, wenn man einen Stab durch eine starke Drehung zerbricht. Dieses faserige Gefüge wird am Eisen sehr geschätzt, weil ein solches Eisen viel zäher ist und viel bedeutendere Lasten, ohne zu reißen, tragen kann, als das von körnigem Gefüge. Dieses faserige Gefüge gilt zwar allgemein für ein Kennzeichen eines guten Eisens, indessen wissen es die Arbeiter auch mittelmäßigen Eisensorten zu ertheilen. Das Eisen behält sein faseriges Gefüge nicht unbegränzt lange, sondern nimmt mit der Zeit ein körniges oder sogar ein blättriges Gefüge an; besonders rasch geht dies vor sich, wenn das Eisen häufigen Schwingungen unterworfen ist, wie z. B. die eisernen Tragpfosten bei Hängebrücken. Die Zähigkeit des Metalls nimmt dabei gleichzeitig sehr bedeutend ab, so daß dann oft der Bruch des Eisens schon bei einer Belastung erfolgt, welche früher, als das Eisen noch fasriges Gefüge hatte, mit Leichtigkeit von ihm getragen wären. Die Axen von Locomotiven und Wagons auf Eisenbahnen werden nicht selten auf diese Weise verdorben. Die Dichtigkeit oder das specifische Gewicht des Schmiedeeisens schwankt zwischen 7,7 und 7,9. An Zähigkeit übertrifft das Eisen alle anderen Metalle: ein cylindrischer Eisendraht von 2 Millimeter Durchmesser zerreißt erst bei einer Belastung von 250 Kilogramm.

§ 768. Das Eisen schmilzt erst bei den höchsten Tempe-

raturen, die man mit Windöfen zu erreichen vermag. Durch Aufnahme von etwas Kohlenstoff wird es leichter schmelzbar. Bevor es flüssig wird, nimmt es eine teigartige Beschaffenheit an, wodurch die Krystallisation des Eisens auf dem Wege der Schmelzung sehr schwierig gemacht wird. Läßt man indessen sehr stark erhitzte große Eisenmassen sehr langsam erkalten, wie dies bisweilen bei den mächtigen Eisenstäben statt findet, die beim Baue des Hohofens verwandt werden, so findet man im Innern dieser Massen deutliche Anzeichen von Krystallisation, die auf die Form des Würfels führen. Bei Weißglühhitze wird das Eisen weich genug, um es unter dem Hammer beliebig formen zu können. Zwei weißglühende Eisenstäbe können, ohne daß man ein andres Metall dazwischen bringt, auf einander gelöthet werden. Es genügt hiezu, daß man sie beide weißglühend aufeinander legt und hämmert. Man nennt dies das Schweißen des Eisens. Hiezu müssen aber die zu schweißenden Flächen frei von Oxyd sein. Da sich nun das Eisen, bei Luftzutritt erhitzt, rasch oxydirt, so bestreut der Arbeiter gewöhnlich die Stäbe, welche geschweißt werden sollen, mit etwas Sand, der sich mit dem Oxyde zu einem sehr leicht schmelzbaren Eisensilicate verbindet. Dieses Silicat bedeckt nun wie ein Firniß die Oberfläche des Metalls und schützt es so vor Oxydation; bei der Leichtflüssigkeit des Silicats wird es dann unter den Hammerschlägen vollständig ausgepreßt.

§ 769. Eisen und Nickel sind die einzigen Metalle, die bei gewöhnlicher Temperatur bedeutend magnetisch sind. Ein Stück reines Eisen wird selbst ein Magnet durch die Berührung oder große Annäherung eines Magneten; die magnetischen Eigenschaften im weichen Eisen verschwinden aber wieder, sobald man den Magneten entfernt. Wenn das Eisen durch Verbindung mit ein wenig Kohlenstoff gehärtet, oder in Stahl verwandelt ist, so wird es zwar langsamer magnetisch, aber es behält nach Wegnahme des Magneten die magnetischen Eigenschaften längere oder kürzere Zeit

Mit Zunahme der Temperatur nehmen die magnetischen Eigenschaften des Eisens sehr rasch ab. Eine hellrothglühende

Eisenkugel äußert auf eine Magnetnadel keine merkliche Wirkung mehr; mit dem Erkalten stellt sich indessen die magnetische Eigenschaft des Eisens wieder her.

§ 770. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man das Eisen in trockner Luft, so wie in trocknem Sauerstoffgas beliebig lange unverändert aufbewahren; an feuchter Luft oxydirt sich das Metall aber rasch und bedeckt sich mit Rost. Dies Rosten des Eisens besteht in einer oberflächlichen Oxydation desselben. Anwesenheit von Kohlensäure fördert das Rosten ganz merklich; in der Luft ist ja stets eine kleine Menge von Kohlensäure enthalten. Bei Anwesenheit von Wasser, Kohlensäure und Sauerstoff, verwandelt sich das Eisen zuerst in kohlensaures Eisenoxydul, welches dann mehr Sauerstoff absorbirt und sich in Oxydhydrat verwandelt unter Verlust der Kohlensäure; die freigewordene Kohlensäure befördert die Oxydation einer neuen Menge von metallischem Eisen. Es zeigt sich, daß das Rosten des Eisens, sobald es einmal in einem Punkte begonnen hat, von dort aus sich ringsum rasch ausbreitet. Dies rührt aber daher, daß dann ein galvanischer Proceß eintritt, welcher die Oxydation beschleunigt. Das Eisen und die kleine Oxydschicht an seiner Oberfläche bilden die beiden Elemente einer Säule, worin das Eisen positiv wird und so eine hinreichend große Verwandtschaft zum Sauerstoff erlangt, um das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu zersetzen. Wenn man Feilspäne von kohlehaltigem Eisen befeuchtet an der Luft liegen läßt, so kann man nach einiger Zeit durch den Geruch des unreinen Wasserstoffgases die Wasserzersetzung deutlich erkennen. Der Rost enthält stets etwas Ammoniak, was sich beim Erwärmen desselben mit Kalilauge besonders merklich offenbart. Die Gegenwart des Ammoniaks erklärt sich auf folgende Weise: wie wir oben (§ 122) gesehen haben, so verbinden sich Stickstoff und Wasserstoff, wenn sie sich im Entstehungszustande im Wasser begegnen, zu Ammoniak. Das Wasser, welches das Eisen benetzt, hält aber stets etwas Stickgas aus der Luft gelöst, der Wasserstoff kommt nun im Augenblick seines Freiwerdens mit dem Stickstoff im Wasser

in Berührung, und so sind die zur Bildung von Ammoniak erforderlichen Bedingungen gegeben. Das Eisensesquioxyd verhält sich gegen sehr starke Basen wie eine schwache Säure; so hält es auch das gebildete Ammoniak zurück.

Dieser Gehalt des Rostes an Ammoniak verdient noch deshalb Beachtung, weil man früher irrthümlich angenommen hat, daß ein Ammoniak-Gehalt von Rostflecken auf Waffen als Beweis dafür gelten könnte, daß die Rostflecken durch Berührung des Eisens mit einer thierischen Substanz, nämlich von Bluttropfen, herrührten.

Das Eisen rostet in reinem Wasser rasch, dagegen sehr wenig in Wasser, welches einige tausendtel kohlensaures Natron oder Kali enthält. Seit einigen Jahren schützt man Eisen dadurch vor Rost, daß man es an der Oberfläche mit einer sehr dünnen Schicht von metallischem Zink überzieht. Das so verzinkte Eisen hat man galvanisirtes Eisen genannt. Dieser Gegenstand wurde schon früher (§ 305) näher erklärt.

Wenn das Eisen an der Luft zum Rothglühen erhitzt wird, so oxydirt es sich rasch. Es bedeckt sich dabei mit einer schwarzen Kruste von Oxyd, die abspringt, wenn man das Eisen hämmert, und deshalb Hammerschlag genannt wird. Diese leichte Verbrennung des erhitzten Eisens an der Luft ist der Grund davon, daß das harte Eisen am Feuerstein Funken giebt. Bei diesem Anschlagen werden kleine Eisentheilchen losgerissen, die durch die starke Reibung am Feuerstein heftig erglühen und in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft sich entzünden, so daß leicht entzündliche Stoffe, wie Feuerschwamm, dadurch ebenfalls entzündet werden können. Wenn man den Stahl einige Zeit über einem Bogen von weißem Papier gegen den Feuerstein schlägt, so erhält man bald eine Menge kleiner Kugeln, die vom Magnete angezogen werden und aus oxydirtem Eisen, Fe^3O^4, bestehen.

§ 771. Das Eisen löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure; man erhält dabei unter Entwickelung von Wasserstoffgas eine Auflösung von Eisenchlorür, Fe Cl. Verdünnte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte unter Entwickelung von Wasserstoff-

gas. Concentrirte Schwefelsäure löst das Eisen ebenfalls auf, aber unter Entwickelung von schwefliger Säure. Salpetersäure greift das Eisen sehr heftig an unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen; in verdünnter Säure löst sich aber das Eisen auf ohne merkliche Gasentwickelung und es bildet sich gleichzeitig salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Ammoniak (§ 122).

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

§ 772. Wir kennen drei Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff:

1° Ein Monoxyd oder Oxydul, FeO, eine kräftige Basis, isomorph mit den Monoxyden der Metalle, deren Formel im Allgemeinen durch RO bezeichnet wird.

2° Ein Sesquioxyd, Fe_2O_3, gewöhnlich nur Eisenoxyd genannt, eine schwache Basis, der Thonerde analog und isomorph mit den Sesquioden, R^2O^3.

3° Eine Säure FeO^3 analog der Mangansäure.

Eine aus Eisen und Sauerstoff bestehende Verbindung ist auch der in der Natur häufig vorkommende Magneteisenstein, Fe^3O^4; wir betrachten dasselbe aber nicht als eine binäre Verbindung von Eisen und Sauerstoff, sondern als eine Verbindung von Oxydul, FeO mit Sesquioxyd, Fe^2O^3; also $FeO + Fe^2O^3$.

Eisenoxydul, FeO.

§ 773. Man hat das Eisenoxydul bisher nicht im reinen Zustande darstellen können. Läßt man einen rothglühenden Eisenstab an der Luft erkalten, so überzieht sich derselbe mit einer schwarzen metallisch glänzenden Kruste, Hammerschlag. Auf dem Bruche eines etwas dicken Stückchens von dieser Kruste erkennt man unter der Lupe leicht, daß sie aus mehreren über einander liegenden Schichten besteht; die äußere Masse zeigt nahe zu dieselbe Zusammensetzung wie der Magneteisenstein, Fe^3O^4. Die innere Schicht, welche mit dem Metalle in un=

mittelbarer Berührung steht, kommt dagegen dem Oxydul in ihrer Zusammensetzung sehr nahe.

Aus einer Eisenoxydul-Lösung fällt Aetzkali weißes Eisenoxydulhydrat; in Berührung mit der Luft färbt sich dieser Niederschlag unter Absorption von Sauerstoff aber rasch grün. Fällt man die Lösung kochend heiß, so verliert der weiße Niederschlag bei fortgesetztem Kochen bald sein Hydratwasser und wird schwarz. Die Verwandtschaft des Oxyduls zum Sauerstoff ist aber zu groß, als daß man es vor dessen Zutritt geschützt und unverändert darstellen könnte. Es zersetzt beim Kochen sogar das Wasser und verwandelt sich endlich in Oxydoxydul Fe^3O^4.

Eisenoxydul färbt Gläser und Glasflüsse dunkelgelbgrün. Die gewöhnlichen Weinflaschen verdanken ihm ihre Färbung (§ 684).

Eisensesquioxyd. Fe^2O^3.

§ 774. Das Sesquioxyd, meistens nur Eisenoxyd, genannt, ist in der Natur sehr verbreitet, theils mit, theils ohne Hydratwasser. Das reine Oxyd kommt in abgeplatteten, sehr glänzenden, fast schwarzen Rhomboëdern vor, sein Pulver ist dunkelroth. Dies ist der Eisenglanz der Mineralogen; er findet sich auf Gängen im ältern Gebirge. In den Spalten vulkanischer Laven findet es sich nicht selten in sehr stark glänzenden regulär sechsseitigen Tafeln, die man gewöhnlich Eisenglimmer nennt. Das in derben dunkelrothen Massen vorkommende Oxyd nennt man gewöhnlich Blutstein; es dient häufig zum Poliren der Metalle.

Man erhält dies Oxyd auch künstlich durch Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul; dabei entwickelt sich schweflige Säure und Schwefelsäure und Eisensesquioxyd bleibt als ein rothes Pulver zurück:

$$2\,(FeO + SO^3) = Fe^2O^3 + SO^3 + SO^2.$$

Das so erhaltene Oxyd ist bekannt unter dem Namen: Colcothar. Man wendet es als Farbe bei der Oelmalerei an

auch zum Poliren von Silberzeug; ferner giebt man den Spiegeln damit die letzte Politur, wozu es freilich sehr fein zertheilt und frei von festeren Stücken sein muß, die sonst das Metall oder das Spiegelglas ritzen könnten. Es muß deshalb vorher geschlämmt werden. Die Farbe dieses Oxydes wird um so dunkler, je derber und dichter es ist.

Man erhält es in kleinen krystallinischen Blättchen, die fast schwarz und sehr stark glänzend sind, wenn man 1 Th. schwefelsaures Eisenoxydul mit 3 Th. Kochsalz in einem Tiegel glüht. Die geschmolzene Masse wird dann mit Wasser ausgekocht, wo das Eisenoxyd zurückbleibt.

§ 775. Das Hydrat des Eisensesquioxydes, Eisenoxydhydrat, erhält man durch Fällung eines Eisenoxydsalzes mit Kali oder Ammoniak als einen voluminösen rothbraunen Niederschlag. Der mit Kali erhaltene Niederschlag hält stets etwas Kali zurück, was man ihm nur durch längeres Auskochen mit reinem Wasser entziehen kann. Auch wenn man statt Aetzkali kohlensaures Kali oder Natron anwendet, ist der erhaltene Niederschlag Eisenoxydhydrat. Die Kohlensäure entweicht theils, theils verbindet sie sich mit dem überschüssigen kohlensauren Natron zu Bicarbonat. Durch Erwärmung giebt das Hydrat sein Wasser leicht ab. Bei weiterem Erhitzen tritt dann, bevor der Tiegel glüht, ein Punkt ein, wo das Oxyd plötzlich doch nur augenblicklich stark erglüht. Sobald dies Verglimmen des Oxydes statt gefunden hat, ist es in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr verändert; es ist sehr dicht geworden und löst sich nun in Säuren, selbst in concentrirten, sehr schwierig auf. Bei Weißglühhitze verwandelt es sich unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Eisenoxydoxydul, Fe^3O^4.

Das Eisenoxyd, Fe^2O^3, färbt die Gläser röthlich gelb, jedoch erst dann, wenn es in ziemlicher Menge anwesend ist. Es kann ein Glas von einem geringen Eisengehalte noch dunkelgrün gefärbt werden, wenn das Eisen darin als Oxydul enthalten ist, während es farblos erscheint, sobald das Oxydul in Oxyd verwandelt ist (§ 674).

Eisenoxydoxydul. Fe^3O^4.

§ 776. Man findet in der Natur ein Eisenoxyd, welches in seinem Sauerstoffgehalt zwischen Oxydul und Sesquioxyd steht. Es kommt gar nicht selten in metallglänzenden, schön ausgebildeten regulären Oktaedern vor; im älteren Gebirge bildet es oft, wie z. B. in Scandinavien, sehr bedeutende Lager, wo es als ein vortreffliches Eisenerz gewonnen und verschmolzen wird. Man nennt es Magneteisenstein, weil es sehr stark magnetisch ist. Die natürlichen Magneten bestehen aus dieser Substanz. Auf künstlichem Wege erhält man dies Oxyd, wenn stark erhitztes Eisen an der Luft oder in Sauerstoffgas verbrennt (§ 64). Am besten und sichersten erhält man es aber, wenn man Eisendraht in einem Porcellanrohr in einem Strome von Wasserdampf erhitzt (§ 68). Die Oberfläche des Drahts bedeckt sich dann mit zahllosen kleinen glänzenden Krystallen von Magneteisen, die sich unter der Lupe als Oktaeder erkennen lassen.

Man kann dies Oxyd auch als Hydrat erhalten, wenn man das Magneteisen in Chlorwasserstoffsäure auflöst und die Lösung in stark überschüssiges Ammoniak gießt; der dunkelgrüne Niederschlag wird beim Trocknen schwarz. Es ist magnetisch, wie das wasserfreie Oxyd. Eine Lösung von gleichen Aequivalenten schwefelsaurem Oxyde und Oxydul in überschüssiges Ammoniak geschüttet, giebt ebenfalls einen Niederschlag von hydratischem Oxydoxydul. Man erhält leicht eine solche Lösung aus gleichen Aequivalenten, von Oxyd- und Oxydul-Salz, wenn man die Hälfte der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Salpetersäure zur Trockne verdampft und den Rückstand in der anderen Hälfte der Oxydullösung auflöst.

Da sich dies Oxyd aber nicht wie ein besonderes Oxyd, sondern wie eine Verbindung von Oxydul mit Sesquioxyd verhält, so schreibt man seine Formel $FeO+Fe^2O^3$, ähnlich der des rothen Manganoxydes, $MnO+Mn^2O^3$. Wenn man die Auflösung dieses Oxydes in einer Säure tropfenweise mit einem Alkali versetzt, so wird zuerst Sesquioxyd gefällt, darauf Oxy-

dul. Die Lösung verhält sich also wie eine Mischung von Oxydul und Sesquioxyd. Um beide Oxyde in Verbindung zu fällen, muß man die Eisenlösung in das Alkali schütten. Wir werden bald mehrere Verbindungen kennen lernen, welche dieselbe Formel haben und auch dieselbe Krystallform annehmen. Aber das Eisensesquioxyd ist darin durch Thonerde, oder durch Chromoxyd ersetzt, während das Eisenoxydul darin durch Magnesia oder Manganoxydul oder Zinkoxyd ersetzt ist.

Eisensäure, FeO^3

§ 777. Die dritte Verbindung des Eisens mit Sauerstoff verhält sich wie die entsprechende Manganverbindung, wie eine Säure, auch entsteht sie unter denselben Umständen. Man wirft Eisenfeile mit Salpeter gemengt in einen roth glühenden Tiegel; die Masse wird in Wasser aufgelöst; sie ist schön roth, ähnlich dem übermangansauren Kali. Man kann das eisensaure Kali auch erhalten, wenn man Chlor durch eine concentrirte Lösung von Kali leitet, in der man Eisenoxydhydrat suspendirt hat. Dabei muß man von Zeit zu Zeit Stückchen von Kali zusetzen, so daß dieses stets in großem Ueberschusse zugegen ist. Das eisensaure Kali, was in starker Kalilauge fast unlöslich ist, setzt sich als ein schwarzes Pulver ab, was man zum großen Theil von seiner Mutterlauge befreien kann, wenn man es auf einer nicht glasirten Porzellanplatte trocknen läßt. Das eisensaure Kali ist noch leichter zersetzbar, als das mangansaure Kali; man hat es noch nicht krystallisirt dargestellt. Seine Lösung wird in Berührung mit organischen Substanzen z. B. Papier, gleich unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt.

§ 778. Die vier Oxydationsstufen des Eisens besitzen folgende Zusammensetzung:

Eisenoxydul, FeO	Eisen ...	77,78	350,0
	Sauerstoff.	22,22	100,0
		100,00	450,0

Eisensesquioxyd, Fe^2O^3	Eisen . . .	70,00	700,0
	Sauerstoff.	30,00	300,0
		100,00	1000,0
Eisenoxydoxydul $FeO+Fe^2O^3$.	Eisen . . .	72,42	1050,0
	Sauerstoff.	27,58	400,0
		100,00	1450,0
Eisensäure FeO^3	Eisen . . .	53,84	350,0
	Sauerstoff.	46,16	300,0
		100,00	650,0

Das Aequivalent des Eisens ist 350.

Eisenoxydulsalze.

§ 779. Im wasserhaltigen Zustande sind diese Salze meist hellgrün; durch Wasserverlust werden sie gewöhnlich farblos. Die hellgrüne wässrige Lösung derselben besitzt einen adstringirenden metallischen Geschmack.

Kali oder Natron geben in den reinen Oxydullösungen bei Abwesenheit alles Sauerstoffs einen weißen Niederschlag, der an der Luft rasch grün, später dunkelgraubraun und endlich rothbraun wird; der erste weiße Niederschlag ist Eisenoxydulhydrat, was sich zuletzt in Eisenoxydhydrat verwandelt. Die Manganoxydulsalze geben mit ätzendem Kali zwar auch einen weißen Niederschlag, der an der Luft dunkelbraun wird, er geht aber gleich ins Braune über, ohne sich vorher grün zu färben.

Ammoniak verhält sich ähnlich gegen diese Salze, wie gegen die von Manganoxydul (§ 752). Ein Uebermaaß von Ammoniak löst den Niederschlag wieder auf; in dem Maaße wie dann das Oxydul Sauerstoff anzieht und sich in Oxyd verwandelt, trübt sich die Lösung und es fällt Sesquioxydhydrat nieder.

Die kohlensauren Alkalien geben in kalten Eisenoxydul-Lösungen einen weißen Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul, was sich indessen bald unter Entweichen von Kohlensäure höher oxydirt.

Schwefelwasserstoff zersetzt die Eisenoxydul-Lösungen nicht, sobald sie nur etwas freie Säure enthalten; die Sulfhydrate der Schwefelalkalien fällen daraus schwarzes Schwefeleisen.

Kaliumeisencyanür giebt bei völligem Luftabschluß einen weißen Niederschlag, der sich aber unter Absorption des Sauerstoffs der Luft rasch blau färbt.

Kaliumeisencyanid giebt einen schön dunkelblauen Niederschlag.

Bernsteinsaures und benzoesaures Ammoniak geben in Eisenoxydullösungen keinen Niederschlag.

Phosphorsaures Natron giebt einen weißen Niederschlag, der sich an der Luft bläut.

Arsenikaures Kali giebt einen weißen Niederschlag, der an der Luft grün wird.

Gerbstoff fällt die Eisenoxydulsalze nicht, aber an der Luft schwärzt sich ihre Lösung damit sehr rasch.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

§ 780. Unter allen Eisenoxydulsalzen ist das schwefelsaure das wichtigste; es wird in der Färberei und Gerberei in bedeutenden Mengen angewandt, gewöhnlich unter dem Namen: grüner Vitriol oder Kupferwasser. Rein erhält man es durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt. Zuweilen stellt man es auch zu technischen Zwecken auf diese Weise dar, wobei man dann alte Eisenabfälle benutzt; gewöhnlich erhält man es aber aus dem natürlich häufig vorkommenden Doppelt-Schwefeleisen oder Schwefelkies. Zur Eisengewinnung läßt sich der Schwefelkies nicht anwenden, weil das daraus erhaltene Eisen immer schlecht ausfällt. Oft enthält der Schwefelkies einige Procent Schwefelkupfer, dieses sucht man dann zu Gute zu machen. Dazu wird es zuerst geröstet, was später näher beschrieben werden soll. Sowohl der Schwefel, als die Metalle oxydiren sich; zum großen Theil entwickelt sich der Schwefel als schweflige Säure, während er zum Theil aber auch zu Schwefelsäure

oxydirt wird, die sich mit den Metalloxyden zu Salzen verbindet, so daß diese aus der Masse durch Wasser ausgezogen werden können.

An einigen Orten wird der Schwefelkies zur Gewinnung von Schwefel benutzt. Es wird dann ein Theil des Schwefels durch Destillation des Kieses aus Retorten gewonnen; das rückständige Schwefeleisen, in seiner Zusammensetzung dem natürlichen Magnetkies (§ 789) ähnlich, ist sehr locker und oxydirt sich an feuchter Luft rasch zu schwefelsaurem Eisenoxydul.

In andern Gegenden kommen gewisse Schiefer vor, die von einer Menge kleiner Schwefelkieskrystalle erfüllt sind. Diese Schiefer zerfallen oft an der Luft sehr schnell zu Staub. Das darin enthaltene Schwefeleisen verwittert, indem es sich zu schwefelsaurem Salz oxydirt. Der Schiefer selbst wird dabei angegriffen und giebt schwefelsaure Thonerde. Beide Salze zieht man nun mit Wasser aus.

Die so erhaltene Lösung, das Vitriolwasser, wird in bleiernen Kesseln verdunstet; und so bald sie hinlänglich concentrirt ist, läßt man sie in einen großen Absatzbehälter ab; nach ein paar Stunden hat sie sich geklärt, worauf sie in die großen Krystallisirbehälter abgelassen wird. In die Flüssigkeit hängt man Schnüre oder Stricke, an denen sich die Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul absetzen. Die Mutterlaugen werden durch neue Concentration zum Krystallisiren gebracht, und wenn sie endlich keine Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul mehr geben, so benutzt man sie zur Gewinnung von Alaun. Die in der Auflösung enthaltene schwefelsaure Thonerde krystallisirt nur schwierig, sobald man aber schwefelsaures Kali zusetzt, setzen sich bald Krystalle von Alaun ab, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Das käufliche schwefelsaure Eisenoxydul ist häufig mit einer ochergelben Kruste von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd überzogen. Um es zu reinigen löst man es in Wasser, und läßt es unter Zusatz von Eisenfeile und etwas Schwefelsäure kochen, wodurch das gelöste Sesquioxyd des Eisens zu Oxydul reducirt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt das schwefel=

saure Eisenoxydul beim Krystallisiren 7 Aeq. Wasser auf. Das bei 80° krystallisirte Salz enthält aber nur 4 Aeq. Wasser. Wird dies Salz weiter erhitzt, so verliert es rasch den größten Theil des Wassers, das letzte Wasser entweicht aber erst bei 300°. Das wasserfreie Salz ist ein weißes Pulver. In noch höheren Temperaturen zersetzt es sich; schweflige Säure und Schwefelsäure entweichen und im Rückstande bleibt Eisensesquioxyd (§ 138).

100 Th. Wasser lösen bei	15°	70 Th. krystallisirtes Salz.
" " " " "	100°	300 " " "

Salpetersaures Eisenoxydul.

§ 781. Es entsteht bei der Auflösung des Eisens in kalter verdünnter Salpetersäure; gleichzeitig bildet sich dabei aber auch salpetersaures Ammoniak, was mit dem Eisenoxydulsalz verbunden ein krystallisirendes Doppelsalz giebt. Die Bildung des Ammoniaks beruht hier darauf, daß sich das Eisen gleichzeitig auf Kosten des Wassers und der Salpetersäure oxydirt, wodurch Wasserstoff und Stickstoff zu gleicher Zeit frei werden, die sich nun in statu nascenti zu Ammoniak verbinden:

$$8\,Fe + 10\,(HO + NO^5) = 8\,(FeO + NO^5) + (NH^4\,O + NO^5) + 6\,HO.$$

Das beste Verfahren, um reines salpetersaures Eisenoxydul zu erhalten, ist, daß man eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch salpetersauren Baryt zersetzt.

Kohlensaures Eisenoxydul.

§ 782. Dies Salz kommt natürlich vor in Rhomboëdern ähnlich denen des Kalkspaths; es heißt gewöhnlich Spatheisenstein oder auch wohl Stahlstein, weil es ein sehr geschätztes Eisenerz zur Stahlbereitung ist, was sich in dem älteren Gebirge auf Gängen findet. Wenn man es in einer irdenen Retorte stark erhitzt, so erhält man ein Gasgemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure; der Rückstand ist magnetisches Eisenoxydoxydul.

Krystallisirt läßt es sich künstlich nicht darstellen, als ein fast weißes Pulver kann man es nur bei sehr sorgfältiger Abhaltung der Luft erhalten durch kalte Fällung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder besser von Eisenchlorür mit kohlensaurem Natron. Man läßt den Niederschlag in ganz damit gefüllten und gut verschlossenen Cylindern absetzen; die mit einem Heber abgezogene klare Flüssigkeit wird durch reines kaltes Wasser ersetzt, was man vorher durch Auskochen von Luft befreit hat und in verschlossenen ganz gefüllten Gefäßen hat erkalten lassen. Der völlig ausgewaschene Niederschlag wird möglichst auf feinem Leinen abfiltrirt, rasch ausgepreßt und zum Trocknen in einer feuchten Blase aufgehängt. Es ist aber sehr schwierig weiß zu erhalten, gewöhnlich zieht die Farbe in's Gelbe oder Grüne. Man bewahrt es in Flaschen auf, die vorher mit Kohlensäuregas gefüllt sind.

Wird es in Wasser vertheilt, was mit Kohlensäure gesättigt ist, so löst es sich darin merklich auf, zumal wenn überschüssige Kohlensäure unter erhöhtem Drucke in das Wasser gepreßt wird. Die natürlichen sogenannten Stahlwasser sind meistens Lösungen dieser Art; an der Luft verlieren sie Kohlensäure, ziehen Sauerstoff an, und setzen dann einen ochrigen Absatz von Eisenoxydhydrat ab.

Eisensesquioxydsalze.

§ 783. Man erhält diese Salze entweder durch Auflösung von Eisenoxydhydrat in den betreffenden Säuren, oder durch Oxydation des entsprechenden Eisenoxydulsalzes, wobei die Säure aber überschüssig vorhanden sein muß. So z. B. kann man schwefelsaures Eisenoxyd durch Erhitzen des Oxydulsalzes mit Salpetersäure erhalten, wobei sich die Flüssigkeit unter Entwickelung orangerother Dämpfe braun färbt; diese Verdunkelung der Lösung ist die Folge davon, daß das gebildete Stickoxydgas sich in der Eisenoxydullösung unter sehr intensiver Färbung (§ 114) auflöst. Die Umwandelung des Oxydulsalzes $FeO + SO^3$ in neutrales Oxydsalz $Fe^2O^3 + 3\,SO^3$ geht indessen nur

bei Zusatz einer gewissen Menge von Schwefelsäure vor sich. Statt der Salpetersäure kann nach vorherigem Zusatze von Schwefelsäure auch Chlor dazu dienen.

Will man dagegen ein Oxydsalz in ein Oxydulsalz verwandeln, so digerirt man die Auflösung entweder mit Eisenfeile oder man leitet Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, wo sie sich dann durch ausgeschiedenen Schwefel milchig trübt:

$$(Fe^2O^3+3\,SO^3)+HS=2\,(FeO+SO^3)+(HO+SO^3)+S.$$

§ 784. Die Auflösungen der Eisenoxydsalze geben gelbe oder gelbrothe Lösungen, und zwar um so dunkler, je mehr sie sich der Neutralität nähern.

Die reinen Alkalien fällen daraus braunrothes Oxydhydrat, was sich nicht im Ueberschusse des Alkalis auflöst.

Kohlensaure Alkalien verhalten sich ebenso.

Schwefelwasserstoffgas giebt in Eisenoxydlösungen einen weißen Niederschlag, der nur fein zertheilter Schwefel ist (§ 783).

Die Sulfhydrate der Schwefelalkalien fällen schwarzes Schwefeleisen.

Kaliumeisencyanür giebt damit einen schön blauen Niederschlag.

Kaliumeisencyanid fällt die Eisenoxydsalze nicht. Diese Reaktionen unterscheiden die Oxydsalze leicht von den Oxydulsalzen.

Benzoesaures und bernsteinsaures Ammoniak geben braune Niederschläge.

Die Eisenoxydsalze können nur selten in Auflösungen im neutralen Zustande bestehen; sie enthalten fast stets freie Säure. Wenn ein neutrales Eisenoxydsalz mit Wasser behandelt wird, so zersetzt es sich in ein sehr basisches unlösliches Salz und in ein lösliches saures Salz.

Das schwefelsaure Eisenoxyd, $Fe^2O^3+3\,SO^3$, bildet mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak Doppelsalze, die dem Alaun analog zusammengesetzt sind: $(KO+SO^3)+(Fe^2O+3\,SO^3)+24\,HO$. Sie bilden hellviolette Oktaeder. Man darf die Auf-

lösung aber nur bei niedriger Temperatur verdampfen lassen. In der Wärme wird sie leicht zersetzt.

Verbindungen des Eisens mit Schwefel.

§ 785. Man kennt mehrere Verbindungen des Schwefels mit Eisen.

Eisensulfuret, FeS.

§ 786. Das Eisensulfuret oder Einfach-Schwefeleisen läßt sich durch direkte Verbindung von Eisen mit Schwefel darstellen. Man erhitzt einen Eisenstab in einem Schmiedefeuer zum Weißglühen und taucht ihn in geschmolzenen Schwefel. Die Verbindung findet dann unter bedeutender Erhitzung statt, der Stab wird ganz zerfressen und das geschmolzene Schwefeleisen fließt auf dem Boden des Tiegels. Zweckmäßiger bereitet man es aber durch Erhitzen eines Gemenges von Eisenfeile und Schwefel in einem bedeckten Tiegel. Dies Sulfuret verbindet sich leicht mit metallischem Eisen im Ueberschusse; bei mehreren Hüttenprocessen werden solche Verbindungen erhalten; aber auch mit überschüssigem Schwefel verbindet es sich zu höheren Schwefelungsstufen. Um reines Sulfuret zu erhalten mengt man deshalb ein Aeq. Gew. Eisen mit etwas mehr als ein Aeq. Gew. Schwefel, und erhitzt das Gemenge in einem Kohlentiegel in gutem Gebläsefeuer. Der letzte Rest von überschüssigem Schwefel entweicht dann als Kohlensulfid, und das Eisensulfuret bleibt als eine dichte metallglänzende geflossene Masse zurück.

Als Hydrat erhält man das Eisensulfuret durch Fällung einer neutralen Eisenoxydullösung mit den Sulfhydraten der Schwefelalkalien; es ist ein schwarzes Pulver, was sich an der Luft sehr rasch oxydirt.

Schwefel und Eisen verbinden sich bei Gegenwart von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn man in einer Schale Eisenfeile und Schwefel innig mengt und das Gewenge mit Wasser besprengt, so erhöht sich die Temperatur des Ge-

menges bald sehr merklich, und nach einigen Stunden hat die Verbindung statt gefunden. Wenn die Masse des Gemenges sehr beträchtlich ist, so wird sie durch Erhitzung oft glühend aus dem Gefäße geschleudert. (Lémery's künstlicher Vulkan.)

Eisensesquisulfuret, Fe^2S^3.

§ 787. Man erhält diese, dem Oxyde Fe^2O^3 entsprechende Schwefelverbindung durch Zersetzung des Eisenoxydhydrats mittelst Schwefelwasserstoff bei 100°. Diese Verbindung ist aber sehr wenig beständig.

Eisenbisulfuret, FeS^2.

§ 788. Das Eisenbisulfuret (Doppelt-Schwefeleisen), findet sich natürlich in großer Menge, gewöhnlich Schwefelkies genannt. Die messinggelben stark metallglänzenden Krystalle sind gewöhnlich Würfel, Oktaeder, Pentagonaldodekaeder oder deren Combinationen. Er ist meistens so hart, daß er am Stahl Feuer giebt. Ganz von derselben Zusammensetzung und von ähnlicher Farbe ist der sogenannte Wasserkies, dessen Krystalle aber nicht wie die des Schwefelkies dem regulären Systeme, sondern dem vierten oder orthorhombischen Systeme angehören. Das Eisenbisulfuret gehört also zu den dimorphen Substanzen. Als ein gelbes Pulver erhält man künstlich das Bisulfuret, wenn man das Monosulfuret, FeS (§ 786) mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel sehr innig mengt und so weit erhitzt, daß aller überschüssige Schwefel verflüchtigt wird. Seine Dichte ist 4,98. Während das Monosulfuret von verdünnten Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgelöst wird, wird das Bisulfuret von diesen gar nicht angegriffen. Bei starkem Erhitzen für sich verliert es nicht ganz die Hälfte seines Schwefels. Das zurückbleibende Schwefeleisen enthält 68 Th. Schwefel auf 100 Th. Eisen.

Achtsiebentel-Eisensulfuret, Fe^7S^8

§ 789. Dieses unter dem Namen: Magnetkies bekannte

Schwefeleisen kommt natürlich in bronzegelben regulär sechsseitigen Prismen vor. Es ist magnetisch.

Verbindung des Eisens mit Stickstoff.

§ 790. Erhitzt man feinen Eisendrath in einer Porcellanröhre in einem Strome von trocknem Ammoniakgas zum dunklen Rothglühen, so nimmt das Eisen merklich an Gewicht zu und wird dabei sehr spröde. Man kann auf diese Weise ein Stickstoffeisen erhalten, was 12—13% Stickstoff enthält. Noch rascher erhält man es durch Erhitzen von Eisenchlorür in einem Strome von trocknem Ammoniakgas in einem Glasrohr. Das Stickstoffeisen bleibt dann als ein silberweißer metallischer Schwamm zurück.

Verbindung des Eisens mit Phosphor.

§ 791. Durch heftiges Glühen von phosphorsaurem Eisenoxyd mit Kohle in einem Kohlentiegel in starkem Schmiedefeuer erhält man Phosphoreisen, entsprechend der Formel Fe^4P, eine graue, sehr harte und spröde, geflossene, metallische Masse, die eine sehr schöne Politur annimmt.

Schon ein sehr geringer Gehalt des Eisens an Phosphor zeigt einen sehr bedeutenden Einfluß auf die Beschaffenheit des Eisens, und macht es kaltbrüchig. Man kann deshalb die Erze, welche phosphorsaure Salze enthalten, wohl zur Eisengewinnung für Gußwaaren benutzen, das daraus erhaltene Stabeisen ist aber von sehr schlechter Beschaffenheit.

Verbindungen des Eisens mit Arsenik.

§ 792. Eisen und Arsenik lassen sich in zahlreichen Verhältnissen mit einander verbinden; die Verbindungen sind sehr spröde. Arsenikeisen kommt natürlich in mehreren krystallisirten Verbindungen vor; so im Arsenikalkies, Fe^2As^3, ferner mit Eisenbisulfuret verbunden als Arsenikkies oder Mißpickel; dieser krystallisirt in verschiedenen Formen des orthorhombischen Krystallsystems, gewöhnlich in geraden rhombischen Prismen, seine Formel ist $FeS^2 + FeAs^2$.

Verbindungen des Eisens mit Chlor.

§ 793. Wir kennen zwei Verbindungen des Eisens mit Chlor, die den beiden basischen Oxyden des Eisens entsprechen.

Eisenchlorür, FeCl.

§ 794. Man kann dies Chlorür zwar direkt erhalten dadurch, daß man Chlorgas auf überschüssige Eisenfeile wirken läßt, es ist aber sicherer rein zu erhalten durch Erhitzung von Eisen in einem Strome von Chlorwasserstoffgas. So gewonnen stellt das Eisenchlorür eine geschmolzene braune Masse dar, die beim Erkalten krystallisirt. In Lösung erhält man es leicht dadurch, daß man Eisenfeile mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt. Nach gehörigem Verdunsten erhält man grüne Krystalle, deren Formel ist: $FeCl + 6\,HO$.

Eisenchlorid, Fe^2Cl^3.

795. Man erhält das Eisenchlorid (oder Eisensesquichlorür) durch Erhitzen von Eisen in einem Strome von Chlorgas und nachherige Sublimation in einem Strome dieses Gases. Es bildet dann dünne, schön schillernde braune oder dunkelgrüne Blättchen. Seine wässrige Lösung ist gelb. Durch Auflösung des Eisens in Königswasser bildet sich auch Eisenchlorid. Es löst sich in Alkohol und Aether. Am Sonnenlichte entfärben sich diese Auflösungen unter Abscheidung von Eisenchlorür.

Bei Rothglühhitze wird das Eisenchlorid durch Wasserdampf zersetzt; unter Entwickelung von Chlorwasserstoff setzt sich an den inneren Wänden des Glasrohrs Eisensesquioxyd in kleinen spiegelglänzenden Blättchen ab, die dem sogenanten Eisenglimmer, der sich in den Spalten vulkanischer Laven findet, sehr ähnlich ist. Man hat deshalb diesem Mineral eine derartige Entstehung zugeschrieben.

Verbindungen des Eisens mit Cyan.

§ 796. Die Cyan-Verbindungen des Eisens sind vorzüglich durch ihre Verbindungen mit andern Körpern merkwürdig.

Wenn man eine reine Eisenoxydullösung mit Cyankalium versetzt, so erhält man einen weißen Niederschlag von Eisencyanür, der aber sehr hartnäckig Cyankalium zurückhält; reiner gewinnt man es, wenn man Berlinerblau mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt; das so erhaltene Eisencyanür färbt sich aber an der Luft rasch blau.

Das Eisencyanür verbindet sich mit sehr zahlreichen anderen Metallcyanüren und liefert so mehrere technisch sehr wichtige Doppelcyanüre, die aber auch als Reagentien für den Chemiker sehr wichtig sind. In diesen Verbindungen läßt sich die Gegenwart des Eisens nicht mehr durch die Reagentien entdecken, die sonst dessen Anwesenheit leicht zu erkennen geben. Aber auch die charakteristischen Eigenschaften der einfachen Cyanüre sind in diesen Doppelcyanüren häufig ganz verdeckt. Aus diesen Gründen betrachtet man diese Verbindungen nicht als eigentliche Doppelcyanüre, sondern als Haloide, bestehend aus einem Metalle und einem zusammengesetzten Salzbilder, $FeCy^3$, Ferrocyan, 1 Aeq. Ferrocyan bildet mit 2 Aeq. Metall ein Ferrocyanür. Die allgemeine Formel der Metall-Ferrocyanüre ist also: $2\,M + FeCy^3$, worin **M** irgend eins von den Metallen bedeutet, die mit Sauerstoff Monoxyde, **MO**, zu bilden fähig sind.

Kaliumferrocyanür, $2\,K + FeCy^3$

§ 797. Die wichtigste von allen diesen Ferrocyanverbindungen ist das Kaliumferrocyanür, welches auch wohl Cyaneisenkalium, Kaliumeisencyanür oder gewöhnlich Blutlaugensalz genannt wird. Es wird zu technischen Zwecken im Großen fabrikmäßig bereitet, und kommt im Handel in schönen gelben Krystallen vor. Seine Formel ist, wenn man es als Haloidsalz von Kalium betrachtet: $2\,K + FeCy^3 + 3\,HO$; oder wenn man es als ein Doppelsalz aus zwei Cyanüren bestehend ansieht: $2\,KCy + FeCy + 3\,HO$. Es enthält 12,8% Wasser, die es in der Wärme leicht verliert. 100. Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 25 Th. des Salzes auf, bei 100° aber 50 Th. Die Bestandtheile des Salzes sind darin sehr kräftig mit ein-

ander verbunden; weder Alkalien, noch selbst die Sulfhydrate der Alkalien zersetzen dasselbe. Beim Glühen wird es zersetzt; es entweicht Stickgas; aus dem Rückstande löst Wasser Cyankalium auf, unter Rücklassung eines wahren Kohleneisens FeC^2.

Dies Salz wird im Großen auf verschiedene Weise fabricirt. Gewöhnlich wird zuerst Thierkohle mit kohlensaurem Kali geschmolzen. Die Thierkohle wird dazu besonders dargestellt aus Stoffen, die nicht viel phosphorsaure Salze enthalten, wie z. B. Horn, getrocknetes Fleisch, Häute und Felle, vorzüglich alte Schuhsohlen. Die daraus erhaltene Kohle ist sehr stickstoffreich. Sie wird mit etwa ihrem gleichen Gewichte von kohlensaurem Kali erhitzt in großen gußeisernen Kesseln, über welche die rußende Flamme eines Flammofens hinzieht. Zuerst wird das kohlensaure Kali für sich geschmolzen, worauf die Thierkohle eingetragen wird. Unter heftigem Aufbrausen findet sogleich eine heftige Einwirkung statt. Die Masse wird dabei beständig mit eisernen Krücken umgerührt. Auf Kosten dieser eisernen Rührstäbe und des Kessels bildet sich Cyankalium und Eisencyanür. Wenn weiter keine Aenderung mehr wahrnehmbar ist, so nimmt man die Masse vom Feuer und behandelt sie mit siedendem Wasser. Man filtrirt die heiße Lösung und verdampft sie zur Krystallisation; die übrigbleibende Mutterlauge wird auf's Neue zur Krystallisation verdampft. Um die Krystalle zu reinigen, löst man sie nochmals in siedendem Wasser und läßt die Lösung langsam erkalten.

Erst vor einigen Jahren entdeckte man, daß sich der Kohlenstoff, bei Anwesenheit von Kali, direkt mit der Luft verbinde und so Cyankalium erhalten werden kann. Hierauf gründet sich ein Verfahren, um Ferrocyankalium im Großen darzustellen: Man leitet nämlich über Kohlen, die vorher in einer concentrirten Pottaschenlösung getränkt wurden und nun in einem gemauerten Ofen zum heftigen Glühen erhitzt werden, einen heißen Strom von Stickgas und Kohlenoxydgas, indem man Luft zuerst durch eine lange Lage glühender Cokes und von da über die Kali-Kohlen strömen läßt.

Von Zeit zu Zeit zieht man die Portion der Kalikohle

heraus, welche am weitesten nach unten gelangt ist. Die Glühräume werden stets gefüllt erhalten durch Nachfüllen an der oberen Oeffnung. Wenn die Kalikohle 10 Stunden im Stickgase erhitzt ist, so bringt man sie in einen eisernen Kessel, worin Wasser mit feingepulvertem Spatheisenstein kocht. Die Lösung giebt nach dem Verdampfen schöne Krystalle von sehr reinem Ferrocyankalium. Der kohlige Rückstand wird von neuem mit concentrirter Pottaschenlösung getränkt und wieder wie vorher im Stickgase erhitzt.

Die Auflösung des Ferrocyankalium bringt in den Lösungen der Metallsalze meistens Niederschläge hervor, die sich durch ihre Farben auszeichnen und deshalb charakteristisch für das Metall gelten können. Bei diesen doppelten Zersetzungen werden 2 Aeq. Kalium im Ferrocyankalium gegen 2 Aeq. eines anderen Metalles ausgetauscht, welches letztere sich dann mit dem Ferrocyan verbindet, während das Kalium in das andere Salz eintritt. So erhält man z. B. mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen dunkelbräunlichrothen Niederschlag:

$$(K^2+FeCy^3)+2(CuO+SO^3)=2(KO+SO^3)+(Cu^2+FeCy^3).$$

In einer Auflösung von schwefelsaurem Zinnoxyd erhält man einen weißen Niederschlag Zn^2+FeCy^3. Betrachtet man aber das Ferrocyankalium als ein Doppelsalz aus 2 Cyanüren bestehend: $2\,KCy+FeCy$, so muß man auch jene Niederschläge als solche Doppelcyanüre: $2\,CuCy+FeCy$ und $2\,ZnCy+FeCy$ ansehen. Eine Auflösung von Bleioxydsalzen giebt mit Ferrocyankalium einen weißen Niederschlag, Pb^2+FeCy^3. Wenn man den ausgewaschenen Niederschlag in Wasser vertheilt und Schwefelwasserstoff darauf leitet, so wird schwarzes Schwefelblei gebildet, und man erhält eine saure Flüssigkeit, die, nach dem Verdampfen unter der Luftpumpe über einer Schaale mit concentrirter Schwefelsäure, weiße Krystalle giebt. Diese Krystalle sind eine wahre Wasserstoffsäure H^2+FeCy^3, die man Ferrocyanwasserstoffsäure (Eisenblausäure) genannt hat. Ihre Lösung ist im reinen Zustande geruchlos, ganz ohne die bekannten Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure.

Mit Eisenoxydulsalzen giebt Ferrocyankalium einen weißen Niederschlag, worin K^2 durch Fe^2 ersetzt ist:

$$2(FeO+SO^3)+(K^2+FeCy^3)=2(KO+SO^3)+(Fe^2+FeCy^3);$$

der sich aber an der Luft sehr rasch zersetzt und blau wird, auch sehr hartnäckig etwas Ferrocyankalium zurückhält.

Mit den Eisenoxydsalzen giebt Ferrocyankalium einen schön blauen Niederschlag, das bekannte Berlinerblau, welches in der Färberei und Malerei als Farbe angewandt wird. Die Zersetzung ist folgende:

$$2Fe^2Cl^3+3(2KCy+FeCy)=6KCl+(3FeCy+2Fe^2Cy^3)$$

Danach ist die Formel des Berlinerblau: $3FeCy+2Fe^2Cy^3$.

(Viel einfacher ist aber die Annahme, daß hiebei im Eisenchlorid das Chlor durch Ferrocyan ersetzt wird:

$$2(Fe^2Cl^3)+3(K^2+FeCy^3)=6KCl+2(Fe^2+3FeCy^3);$$

das Berlinerblau ist dann ein Sesquiferrocyaneisen, $Fe^2+3FeCy^3$, ganz analog dem Sesquichloreisen (Eisenchlorid) Fe^2+3Cl. B.)

§ 798. Wenn man in eine Auflösung von Ferrocyankalium Chlorgas einleitet und darauf zum Kochen erhitzt, so bildet sich ein grüner Niederschlag. Beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure löst diese daraus etwas beigemengtes Eisenoxyd auf; der grüne Rückstand hat die Formel $FeCy+Fe^2Cy^3+4HO$. Wenn man vom Wassergehalte absieht, so kann man diese Verbindung dem Magneteisenstein $FeO+Fe^2O^3$ analog betrachten

§ 799. Hört man mit Einleiten von Chlor auf, sobald die Lösung die Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt, so liefert die Lösung beim Verdampfen schön rothe Krystalle. Zu langes Zuleiten von Chlorgas muß hiebei aber wohl vermieden werden, auch muß man die Flüssigkeit beständig umrühren. Es ist vortheilhaft die Lösung mit Kali zu neutralisiren in dem Maaße als sie sauer wird. Das rothe Salz, was man so erhält, ist Ferridcyankalium, häufig rothes Blutlaugensalz oder Kalium-

eisencyanid genannt. Es nimmt kein Krystallwasser auf. Man betrachtet es entweder als Doppelsalz aus 2 Cyanmetallen $3KCy + Fe^2Cy^3$, oder aus ganz ähnlichen Gründen, wie beim Ferrocyankalium, als ein einfaches Salz aus Kalium und Ferridcyan Fe^2Cy^6 gebildet: $3K + Fe^2Cy^6$. Seine Bildung erfolgt nach der ersten Ansicht so:

$$2(FeCy + 2KCy) + Cl = (3KCy + Fe^2Cy^3) + KCl;$$

oder nach der letzten Ansicht:

$$2(K^2 + FeCy^3) + Cl = KCl + (K^3 + Fe^2Cy^6)$$

Das Ferridcyankalium ist schwerer löslich in Wasser als das Ferrocyankalium, 1 Th. Salz fordert 38 Th. kaltes Wasser. In den Salzen der Monoxyde der schweren Metalle (ZnO, PbO, CuO, FeO) giebt das Ferridcyankalium Niederschläge, die aus 3 Aeq. des zugesetzten Metalles und aus Ferridcyan bestehen, $M^3 + Fe^2Cy^6$.

So erhält man mit den Salzlösungen von:

ZnO: dunkelgelbes Ferridcyanzink, $Zn^3 + Fe^2Cy^6$.
CuO: gelbgrünes Ferridcyankupfer, $Cu^3 + Fe^2Cy^6$.
FeO: dunkelblaues Ferridcyaneisen, $Fe^3 + Fe^2Cy^6$.
PbO: dunkelbraunrothes Ferridcyanblei, $Pb^3 + Fe^2Cy^6$.

Das Ferridcyaneisen findet unter dem Namen: Turnbullblau in der Färberei Anwendung. Das Ferridcyanblei setzt sich in Folge seiner Löslichkeit in Wasser nur aus den concentrirt gemengten Lösungen von Ferridcyankalium und salpetersaurem Bleioxyd ab. Wenn man es mit Wasser anreibt und genau mit Schwefelsäure zerlegt, so erhält man eine dunkelbraune saure Lösung, die, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft, braune Nadeln giebt; dies ist die Ferridcyanwasserstoffsäure, wo statt der 3 Aeq. Kalium des rothen Blutlaugensalzes 3 Aeq. Wasserstoff eingetreten sind, $H^3 + Fe^2Cy^6$.

Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff.

§ 800. Wenn das Eisen bei sehr hohen Hitzgraden mit Kohlenstoff in Berührung kommt, so verbindet es sich damit.

Wie wir oben (§ 797) sahen, erhält man durch Zersetzung des Ferrocyankaliums in der Glühhitze ein Kohleneisen FeC^2. Auf direktem Wege vermögen wir nicht das Eisen mit soviel Kohlenstoff zu verbinden, das kohlereichste Eisen, was wir durch direkte Verbindung erhalten können, enthält nur 5% Kohlenstoff, was sich dann der Formel Fe^4C nähert. Solches Kohleneisen nennt man Roheisen oder Gußeisen; von dem man 2 Arten unterscheidet: weißes und graues Roheisen.

Bei der hohen Temperatur des Hohofens verwandelt sich das ausgeschmolzene Eisen bei Berührung mit den Kohlen in Roheisen. Wenn dieses nach dem Ablassen aus dem Ofen rasch abgekühlt wird, so bleibt es schön metallisch, weißer als Stabeisen, hart und spröde. Dieses ist das weiße Roheisen. Läßt man es aber langsam erkalten, so scheidet sich ein großer Theil der Kohle in kleinen schwarzen graphitähnlichen Blättchen ab, die der Masse ein dunkelgraues Ansehn geben. Mit diesen krystallinischen Blättchen ist die ganze Masse durchzogen. Solches Roheisen nennt man graues oder weiches Roheisen; es besitzt einige Geschmeidigkeit und läßt sich feilen.

Die Leichtigkeit, mit der das Roheisen seinen Kohlenstoff abscheidet, ist je nach der Art desselben verschieden. So geht das weiße Roheisen selbst nach der langsamsten Abkühlung nicht in graues über, wenn es Schwefel oder Phosphor enthält. Ein Mangangehalt bewirkt ebenfalls eine so schwierige Abscheidung der Kohle; auch pflegt solches Roheisen nach dem Erkalten einen krystallinischen Bruch mit glänzenden sehr breiten Blättern darzubieten, welche sich unter Winkeln von 120° kreuzen, wonach man schließen kann, daß die Krystallform desselben ein regulär sechsseitiges Prisma ist. Dies sogenannte blättrige Roheisen wird aus manganhaltigem Spatheisenstein (§ 782) erhalten.

Bei der Auflösung des weißen Roheisens in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure entweicht mit dem Wasserstoffgase ein widerlich riechendes flüchtiges Oel, das Produkt der Verbindung des Wasserstoffs in statu nascenti mit der Kohle. Löst man aber graues Roheisen auf, so bildet sich zwar auch noch etwas von jenem Oele; der größte Theil des Kohlen-

stoffs der vorher schon abgeschieden war, tritt jetzt mit dem frei werdenden Wasserstoff nicht mehr zusammen.

Unter gewissen Umständen erhält man eine Art Roheisen, die zwischen dem grauen und weißen Roheisen in der Mitte steht. Die Abscheidung des Graphits erfolgt dann nämlich nicht durch die ganze Masse hindurch, sondern nur an einigen Stellen. Dadurch erhält es das Ansehn eines weißen mehr oder weniger grau gefleckten Roheisens, was man dann halbirtes Roheisen nennt.

Verbindung des Eisens mit Silicium.

§ 801. Man erhält eine Verbindung des Eisens mit Silicium, ein Kieseleisen, wenn man in einem Kohlentiegel im Schmiedefeuer Eisenfeile gemengt mit Kieselsäure und Kohle erhitzt. Das Kieseleisen findet sich nachher als eine geflossene Masse, die einige Geschmeidigkeit besitzt. Das Roheisen, vorzüglich das mit heißer Luft erblasene, enthält gewöhnlich 1—2% Kiesel.

Bestimmung des Eisens; seine Scheidung von den vorher betrachteten Metallen.

§ 802. Das Eisen wird fast immer bei Analysen als Sesquioxyd abgeschieden und gewogen. Aus den in Wasser löslichen Oxyd-Salzen fällt man es in der Wärme durch Ammoniak; durch's Erwärmen verliert das Eisenoxydhydrat seine gelatinöse Beschaffenheit zum Theil und kann dann besser gewaschen werden.

Wenn das Eisen in der Lösung aber nicht als Oxyd, $Fe^2 O^3$ (oder $Fe^2 Cl^3$, u. s. w.) enthalten ist, sondern als Oxydul FeO, (oder Chlorür FeCl, u. s. w.), so muß man dieses in Oxyd verwandeln, dadurch, daß man die Lösung entweder mit Salpetersäure verdampft oder einen Strom von Chlorgas einleitet, dessen Ueberschuß dann zuletzt durch Kochen verjagt wird, worauf das Oxyd mit Ammoniak gefällt wird. Wenn man

ein Hinzubringen von Kali in die Lösung nicht zu scheuen braucht, so kann man die Oxydation des Oxyduls leicht dadurch ausführen, daß man zuerst etwas Chlorwasserstoffsäure zusetzt und dann ein wenig chlorsaures Kali. Erhitzt man dann die Lösung zum Sieden, so zersetzen sich Salz und Säure gegenseitig, Chlor wird frei und bewirkt die Oxydation:

$$12\,FeCl + (KO + ClO^5) + 6\,HCl = 6\,Fe^2Cl^3 + KCl + 6\,HO.$$

oder:

$$12\,(FeO + SO^3) + (KO + ClO^5) + 6HCl = 4(Fe^2O^3 + 3SO^3) + 2\,(Fe^2Cl^3) + KCl + 6\,HO.$$

Bisweilen fällt man das Eisen mit bernsteinsaurem Ammoniak, wodurch es noch vollständiger gefällt wird als durch reines Ammoniak, weil letzteres, wenn es im Ueberschuß zugesetzt war, eine geringe Menge von Eisenoxyd lösen kann. Beim Rösten im Platintigel wird das bernsteinsaure Eisenoxyd zersetzt und es bleibt Eisenoxyd zurück.

In einigen Fällen ist man genöthigt das Eisenoxyd durch Kali im Ueberschusse zu fällen. Das so gefällte Eisenoxyd hält dann hartnäckig etwas Kali zurück, was man nur durch wiederholtes Auskochen mit destillirtem Wasser entfernen kann; wenn der Niederschlag aber bedeutend ist, so thut man besser ihn wieder in verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu lösen, nachdem man ihn zuvor abfiltrirt und mit etwas heißem Wasser abgewaschen hat, worauf man mit Ammoniak neutralisirt und nun mit bernsteinsaurem Ammoniak wieder fällt.

Enthält die Auflösung organische (nicht flüchtige) Stoffe, wie z. B. Zucker, Weinsäure u. s. w., so wird das Eisenoxyd aus diesen Lösungen durch Kali und Ammoniak entweder gar nicht oder doch nur sehr unvollkommen gefällt. Man bedient sich dann des Ammoniumsulfhydrates zur Fällung; das schwarze Schwefeleisen wird auf dem Filter ununterbrochen mit Wasser, dem ein paar Tropfen Ammoniumsulfhydrat zugesetzt sind, ausgewaschen, damit es sich nicht an der Luft oxydirt. Es wird dann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und das Eisenchlorür durch Salpetersäure oder Chlor in Chlorid verwandelt und mit bern=

steinsaurem Ammoniak gefällt (nachdem man vorher die Lösung sorgfältig mit Ammoniak neutralisirt hat).

§ 803. Von den Alkalien trennt man das Eisen, nachdem man sich versichert hat, daß es als Oxyd in Auflösung ist, durch bernsteinsaures Ammoniak. Ebenso läßt es sich von den alkalischen Erden trennen, nur muß man hier wohl beachten, daß dem bernsteinsauren Ammoniak kein kohlensaures Ammoniak beigemischt ist, weil sonst kohlensaure Erden gefällt werden würden. Von der Magnesia scheidet man das Eisen auf dieselbe Weise; wenn die Lösung aber vor der Fällung kein hinreichendes Ammoniaksalz enthielte, so müßte man so viel Salmiak zusetzen, als nöthig sein würde, um die Fällung der Magnesia durch überschüssiges Ammoniak zu verhüten.

Von der Thonerde wird das Eisen als Oxyd durch überschüssiges Kali getrennt, mit dem man den Niederschlag einige Zeit kochen läßt, wodurch alle Thonerde völlig gelöst wird, während das Eisenoxyd ungelöst bleibt. Man übersättigt dann die filtrirte alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure und fällt die Thonerde mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak.

Um Mangan von Eisen zu trennen, muß die Lösung das Mangan als Oxydul und das Eisen als Oxyd enthalten. Man verfährt dann wie bei der Magnesia, indem man das Eisenoxyd durch Ammoniak fällt und die gleichzeitige Fällung des Manganoxydul durch Salmiak verhindert; aus der filtrirten Flüssigkeit fällt man nun das Mangan durch Ammoniumsulfhydrat.

Bei den Fällungen der Eisenoxydsalze durch Ammoniak oder durch kohlensaures Natron zeigen sich so bemerkliche Farbenveränderungen, daß man sich bei der Trennung des Eisens wirklich danach richten kann, um das Eisensesquioxyd von andern in Lösung befindlichen Monoxyden der Metalle z. B. MnO, ZnO ja auch FeO, als ersten Niederschlag völlig zu trennen, indem man genau zur rechten Zeit mit dem Zusatz des Alkali aufhört. Die sauren Auflösungen der Eisenoxydsalze haben eine ziemlich hellgelbe Farbe; beim allmähligen Zusatze von Ammoniak sieht man, wie die Flüssigkeit allmählig dunkler wird, bis sie, gerade neutral, eine sehr tief rothbraune Farbe

angenommen hat. Wenn man die Lösung dann erwärmt, so wird alles Eisensesquioxyd vollständig gefällt, während die Monoxyde, nach der Formel RO, gebildet, in der Auflösung zurückbleiben; denn diese letzteren, RO, sind im Allgemeinen kräftigere Basen als jene Oxyde R^2O^3. Um diese Trennung gehörig auszuführen, erhitzt man die Lösung zuerst zum Kochen und setzt dann unter beständigem Umrühren oder Schütteln Ammoniak oder kohlensaures Natron zu, bis die Flüssigkeit braun geworden ist, worauf man sie einige Zeit sieden läßt. Wenn die Flüssigkeit nach Abscheidung des braunen Eisenoxydhydrats noch nicht farblos sein sollte, so setzt man noch einige Tropfen Alkali zu, und kocht von Neuem, hiermit fährt man fort, bis die Flüssigkeit alle Eisenfärbung verloren hat. Man filtrirt dann siedend heiß, worauf sich zeigt, daß man nun noch zuvor ziemlich viel kohlensaures Natron zusetzen muß, ehe von den übrigen Monoxyden, RO, etwas gefällt wird, so daß eine ziemlich große Zwischenzeit existirt zwischen der völligen Ausfällung des Eisens und der beginnenden Ausfällung der Monoxyde.

Deshalb kann selbst die Trennung des Eisenoxydes vom Eisenoxydul, wenn beide in einer Lösung bestimmt getrennt werden sollen, ziemlich genau auf diese Weise ausgeführt werden; nur muß man den Luftzutritt dann möglichst abhalten, um zu verhindern, daß das Oxydul in Oxyd übergeht. Man hat nicht selten bei der Analyse von Mineralien die beiden Oxyde des Eisens getrennt zu bestimmen, dies läßt sich folgendermaßen genau ausführen: das fein gepulverte Mineral wird in einem kleinen Kolben in heißer Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; um das Eindringen der Luft zu verhindern, hält man die Lösung stets im Kochen, bis die meiste freie Säure verdampft ist. Man verdünnt dann den Rückstand mit siedendem Wasser und fällt das Eisenoxyd durch tropfenweise zugesetztes kohlensaures Natron, in der obenangegebenen Weise; der Luftzutritt muß dabei möglichst vermieden werden. Wenn sich die Lösung entfärbt hat, so läßt man sie einige Zeit in verschlossenen Kolben absetzen; die klare Flüssigkeit wird abgegossen, der Rest möglichst rasch filtrirt und mit siedendem Wasser gewaschen. Aus der

filtrirten Lösung fällt man dann, nach vorheriger Umwandlung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid mittelst Chlor, das Eisenoxyd durch überschüssiges kohlensaures Natron oder Ammoniak.

§ 804. Es ist aber sehr schwierig zu vermeiden, daß bei diesem Verfahren etwas Oxydul durch den Luftzutritt in Oxyd übergeht. Genauere Resultate liefert eine andere Methode, die in vielen Fällen anwendbar ist. Wenn man nämlich in eine Auflösung von übermangansaurem Kali die Auflösung eines Eisenoxydulsalzes oder von Eisenchlorür gießt, so entfärbt sich das übermangansaure Salz augenblicklich, indem es sich in Manganoxydul und Kali zerlegt, und in Sauerstoff, der das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt. So lange noch Eisenoxydul in der Lösung befindlich ist, wird das zugesetzte übermangansaure Salz gleich entfärbt; sobald aber alles Oxydul vollständig in Oxyd verwandelt ist, so ertheilt der nächste Tropfen der Auflösung des übermangansauren Salzes der Eisenlösung eine deutliche rothe Farbe. Wenn die Lösung des übermangansauren Salzes titrirt ist d. h. wenn man vorher ihren Gehalt an Uebermangansäure bestimmt hat, so braucht man nur das Volum der Lösung zu bestimmen, die zur vollständigen Oxydation des Oxyduls nöthig ist.

Das übermangansaure Kali, was man zu dieser titrirten Lösung anwendet, erhält man durch zweistündiges Glühen von 2 Th. Mangansuperoxyd mit 3 Th. Kalihydrat und 1 Th. chlorsaurem Kali in einem irdenen Tiegel. Nach dem Erkalten zerschlägt man die Masse, behandelt sie mit dem 3—4fachen Gewicht Wasser, filtrirt durch Asbest, um das Mangansesquioxyd abzuscheiden, und setzt nun so viel verdünnte Salpetersäure zu, daß die Lösung eine schön violette Farbe annimmt. Man bewahrt sie in einer gut verschlossenen Flasche auf, weil sie, in Berührung mit dem in der Luft schwimmenden organischen Staube, sich rasch verändern würde.

Diese Lösung muß nun titrirt werden. Man wägt zu diesem Zwecke sehr genau 1 Gramm sehr blanken eisernen Claviердraht ab, löst ihn mit 25 Cubik Centimeter Chlorwasserstoffsäure auf, und verdünnt die Lösung mit frisch ausgekochtem

Wasser, so daß die Auflösung nahe zu 1 Liter beträgt. Andererseits nimmt man 100 Theilungen der Auflösung vom übermangansaurem Kali aus der graduirten Bürette (Fig. 456). Diese Auflösung gießt man in das Gefäß B, (Fig. 457) worin sich das aufgelöste Eisenchlorür befindet, wobei man letzteres stets in kreisender Bewegung erhält. Man fährt mit dem ganz allmähligen Zusatze von übermangansaurem Kali fort, bis die Flüssigkeit bleibend einen röthlichen Ton annimmt. Man bemerkt sich die

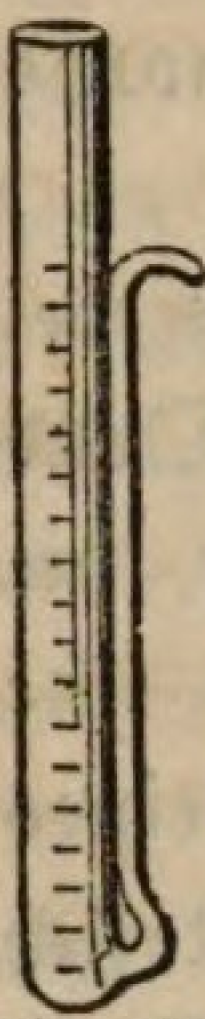


Fig. 456.

Anzahl der Theilungen und der Bruchtheile die man dazu nöthig hatte. Wir wollen annehmem, die Zahl sei 75.5^T. Daraus ergiebt sich dann, daß 75,5^T der Auflösung von übermangansaurem Kali einem Gramm metallischem Eisen entsprechen, wenn es

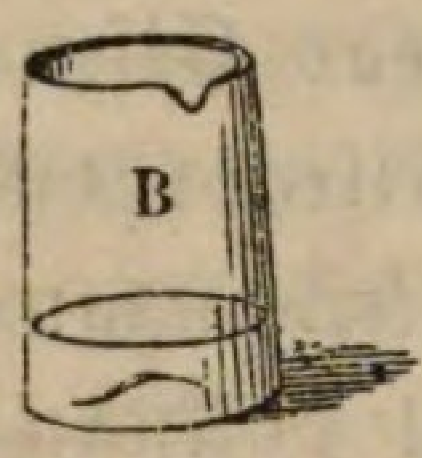


Fig. 457.

als Chlorür, FeCl, in einer Lösung enthalten ist; folglich entspricht 1^T des übermangansauren Kalis 0,01324^{gr} metallischem Eisen.

Sobald dies festgestellt ist, braucht man, um den Gehalt an Eisenoxydul und Eisenoxyd zu bestimmen, nur 1 Gramm der zu untersuchenden Substanz in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen; man verdünnt die Lösung mit ausgekochtem Wasser, so daß sie etwa ein Liter beträgt, worauf man vorsichtig die titrirte Auflösung von übermangansaurem Kali zusetzt, bis die Lösung einen röthlichen Schein bleibend annimmt. Gesetzt man hätte 22^T verbraucht; so muß die Substanz 22×0,01324^{gr} oder 0,291^{gr} Eisen als Oxydul oder 0,374^{gr} Eisenoxydul enthalten.

Es bleibt nun noch die Menge von Eisen zu bestimmen übrig, welche als Sesquioxyd in der Lösung enthalten ist. Dies läßt sich leicht auf dem nämlichen Wege wie vorher ausführen. Man löst wieder 1 Gramm der Substanz in concentrirter Chlowasserstoffsäure und setzt der Lösung allmählig 4 Gramm schwefligsaures Natron zu, was man in wenig Wasser aufgelöst hat. Die schweflige Säure, welche vor der Chlorwasserstoffsäure aus dem schwefligsauren Natron frei gemacht wird, verwandelt das Eisenchlorid in Eisenchlorür, so daß sich dann alles Eisen in der Lösung als Eisenchlorür befindet. Man erhitzt nun zum

Kochen, um die überschüssige schweflige Säure auszutreiben, und verdünnt die Lösung etwa auf ein Liter; jetzt wird das übermangansaure Kali, wie vorher, zugesetzt. Gesetzt, man habe 36^T aus der Bürette verbraucht bis die Lösung in **B** bleibend einen röthlichen Ton annahm, so muß die Substanz $36 \times 0{,}01324^{gr}$ oder $0{,}477^{gr}$ metallisches Eisen enthalten. Aus der vorigen Bestimmung ergab sich, daß sie $0{,}291^{gr}$ Eisen als Oxydul enthielt, folglich bleiben $0{,}186^{gr}$ Eisen übrig, die darin als Sesquioxyd enthalten sein mußten; dies entspricht $0{,}266^{gr}$ Sesquioxyd.

Der Eisenhüttenproceß.

§ 805. Die einzigen Eisenerze sind die Oxyde und das kohlensaure Eisenoxydul. Schwefeleisen wird, trotz seines häufigen Vorkommens in der Natur nicht auf Eisen bearbeitet, weil die Gewinnungskosten zu hoch kommen würden, und das erhaltene Eisen doch von schlechter Beschaffenheit sein würde. Die hauptsächlichsten Erze sind:

1) Magneteisenstein, welcher im ältern Gebirge, hauptsächlich im Glimmerschiefer, mächtige Stöcke bildet. In einzelnen schön ausgebildeten Oktaedern findet er sich zerstreut mitten in diesen Schiefern. Das Erz ist gewöhnlich sehr reich und giebt ein vortreffliches Eisen. Ein großer Theil des schwedischen Eisens wird aus diesem Erze gewonnen.

2) Wasserfreies Eisensesquioxyd, es findet sich bisweilen im Uebergangsgebirge und im Secundärgebirge in mächtigen Stöcken, die manchmal wahren Schichten gleichen. Das Oxyd findet sich darin amorph; es führt den Namen Rotheisenstein. Bisweilen befindet es sich auf Gängen im älteren Gebirge, z. B. zu Framont in den Vogesen. Dies Erz wird auf sehr vielen norddeutschen Hütten verschmolzen.

Der Eiesnglanz findet sich meist auf Gängen; doch selten in hinreichender Menge um Eisenhütten damit speisen zu können. Er bildet anch bisweilen beträchtliche Stöcke im ältern Gebirge; zu den merkwürdigsten Lagerstätten dieses Erzes gehört die auf der Insel Elba.

3) Das Eisenoxydhydrat, welches sich im Uebergangsgebirge oder an der Grenze des secundären und des Uebergangsgebirges in Form von braunen verwachsenen Massen findet, der sogenannte Brauneisenstein. Die Hütten der Pyrenäen verschmelzen diese Art von Eisenerz.

4) Das Eisenoxydhydrat, was sich in kleinen verwachsenen Körnern findet. Man nennt es Bohnerz oder Linsenerz. Es kommt in Stöcken A vor (Fig. 458) an der

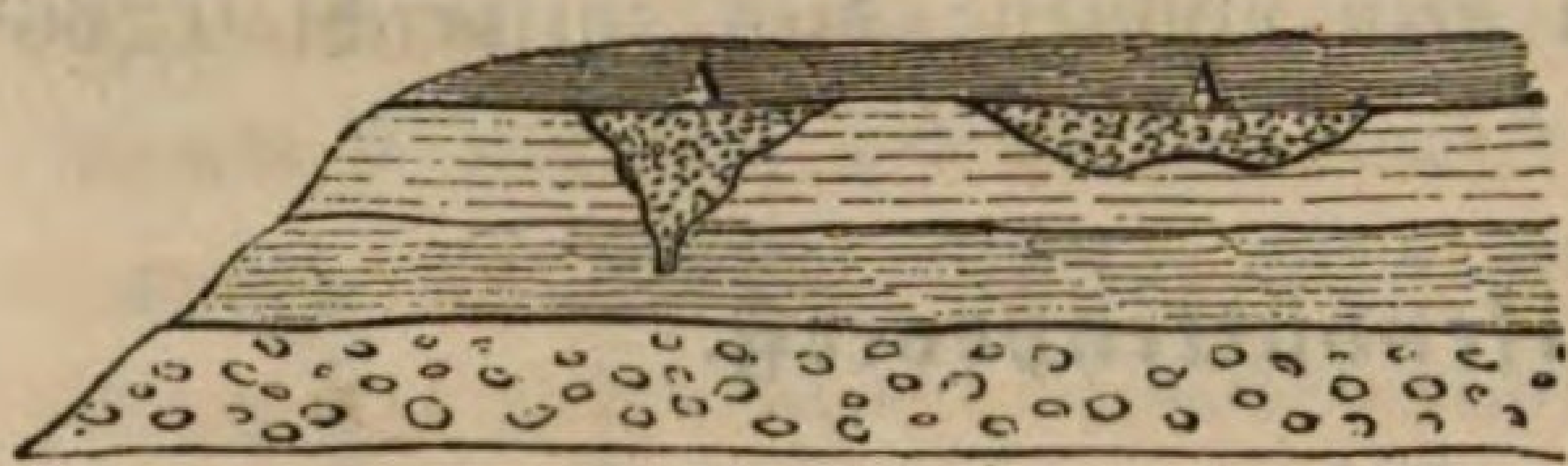


Fig. 458.

Grenze gewisser Juraschichten, häufiger findet es sich aber in den Tertiärschichten, welche die Plateaus von Jurakalk und Kreide bedecken. Die Größe der Körner wechselt von der einer Erbse bis zu der eines Hirsekorns. Die meisten Hütten des mittleren Frankreichs, der Champagne und im Berry verschmelzen dies Erz.

In gewissen Juraschichten findet man das Eisenoxydhydrat in kleinen verkitteten Körnern, zu wirklichen Schichten angehäuft, Linsenerz oder wegen der Aehnlichkeit mit Fischrogen: Rogenerz genannt.

5) Spatheisenstein oder krystallisirtes kohlensaures Eisenoxydul, bisweilen mit ziemlich viel kohlensaurem Manganoxydul verbunden. Er findet sich auf Gängen im alten und im Uebergangsgebirge. Er begleitet auch bisweilen die Brauneisensteine, die sich auf der Grenze der alten und der Uebergangsgebirge finden. Dies Erz liefert durch Verschmelzen mit Holzkohle das blättrige Gußeisen, welches zur Stahlfabrikation dient.

6) Der thonige Sphärosiderit, in den Schichten des Schieferthon's, Letten's und Mergel's im Steinkohlengebirge, wo er in abgeplatteten oder rundlichen Nieren oder Knauern vorkommt. Er ist oft sehr reich an Eisen und bildet da ein um so kostbareres Eisenerz, wo sich das Brennmaterial in der Nähe findet, so daß das Ausbringen des Eisens keine bedeutende Kosten veranlaßt. An diesem Eisen ist England sehr reich.

7) Endlich findet man noch in einigen tiefgelegenen Ebenen, unmittelbar unter der Decke von Humus, welche die Oberfläche bildet, ein Eisenerz, welches aus Eisenoxydhydrat, gemengt mit phosphorsaurem Eisenoxyd, besteht. Dies Erz liefert das phosphorhaltige Gußeisen, was nur beschränkte Anwendung finden kann. Man nennt es Wiesenerz oder Sumpferz.

Bisweilen findet sich das Eisen auch gediegen in der Natur. Es bildet dichte Massen, oft von sehr beträchtlicher Größe, die meteorischen Ursprungs sind. Dies Meteoreisen ist niemals rein, es ist stets mit mehr oder weniger Nickel verbunden. Manchmal ist es auch nur eingesprengt in ein graues Gestein, dessen Oberfläche gewöhnlich verschlackt ist, als ob diese eine beginnende Schmelzung erlitten hätte. Man nennt diese Massen dann Meteorsteine oder Aerolithen. Wahrscheinlich durchläuft eine große Menge von diesen Meteoren den Weltraum, unter dem Einflusse derselben Kräfte, welche die Planeten in ihrer Bahn erhalten; wenn sie dann auf ihren Bahnen sich unserm Planeten zu sehr nähern, so fallen sie hier nieder. Manchmal besitzt das Meteoreisen die Eigenschaft eines guten Schmiedeeisens, so daß man daraus schneidende Instrumente geschmiedet hat.

§ 806. Die Eisenerze werden niemals einer vorbereitenden mechanischen Aufbereitung unterworfen. Die körnigen Erze sind gewöhnlich durch einen eisenarmen Thon verkittet. Dieser Thon wird durch Abschlämmen entfernt (§ 735).

Die festen Erze müssen oft einem vorläufigen Rösten unterworfen werden; man bemerkt oft, daß sie dadurch leicht flüssiger werden. Beim Rösten wird das Wasser nebst der Kohlensäure ausgetrieben, wenn letztere im Erze enthalten ist; die Hauptwirkung besteht aber darin, daß das Erz aufgelockert und porös wird.

§ 807. Wir haben gesehen (§ 766), daß die Eisenoxyde leicht zu reduciren sind, wenn sie in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt werden; dieselbe Wirkung zeigt auch Kohlenoxydgas. Die Reduction des Eisenoxydes in den Erzen kann danach eine großen Schwierigkeiten haben. Das metallische Eisen befindet sich nun aber sehr fein vertheilt in der Gangart, und

seine Theilchen können sich nicht vereinigen. Wenn die Gangart sehr leicht flüssig ist, so brauchte man nur das Erz bis zum Schmelzpunkte der Gangart zu erhitzen; wenn man dann diesen Metallschwamm stark hämmerte, so würden sich die Eisentheilchen vereinigen und die Gangart würde als flüssige Schlacke ausgepreßt werden. Wenn die Gangart aber sehr schwerflüssig ist; so wird sie nicht eher schmelzen, als bis das Eisen in Berührung mit Kohle sich in Roheisen verwandelt, und man würde dann kein Stabeisen mehr erhalten, sondern Roheisen.

Die gewöhnliche Gangart der Eisenerze ist nun Thon oder Quarz, also zwei fast unschmelzbare Substanzen. Man bringt sie aber auf zweierlei Weise zum Schmelzen. Wenn man sehr reiche Erze anwendet, und sogleich Stabeisen zu erhalten wünscht, so erhitzt man das Erz mit Kohlen; dann verbindet sich die Gangart mit einer Portion noch nicht reducirten Eisenoxydes, es bildet sich so ein sehr leicht schmelzbares Doppelsilicat von Thonerde und Eisenoxydul. Es ist also nicht nöthig, daß man dabei die Hitze so sehr hoch steigert; das Eisen wird dann nicht in Roheisen verwandelt, man braucht nur das schwammige Metall unter dem Hammer zusammenzuhämmern und die Schlacke auszupressen. Dabei findet ein unvermeidlicher Verlust von Eisenoxyd statt, und zwar um so mehr, je mehr Gangart im Erze enthalten ist. Es können deshalb nur sehr reiche Erze nach diesem Verfahren bearbeitet werden.

Wenn man das Eisen des Erzes aber vollständig gewinnen will, so muß man die kieselsaure Thonerde schmelzbar machen ohne ihr das Eisenoxyd als Basis darzubieten. Die einzige Basis, welche sich mit Vortheil dazu anwenden läßt, ist Kalk. Aber das Doppelsilicat von Thonerde und Kalk ist viel schwerflüssiger als das von Thonerde und Eisenoxyd. Bei der zur Schmelzung desselben erforderlichen Hitze geht das Eisen in Roheisen über, es schmilzt gleichzeitig mit der Schlacke.

Diese beiden Verfahrungsarten liefern wie man sieht, sehr verschiedene Resultate. Die erste wird nur noch in wenigen Gegenden angewandt; sie verlangt reiche und sehr reine Erze und verbraucht sehr große Massen von Kohlen. In den Pyrenäen

wird diese sogenannte Luppefrischarbeit nach der catalonischen Methode noch betrieben.

Die catalonische Luppenfrischarbeit.

§ 808. Eine catalonische Luppenfrischschmiede (oder Luppenfrischfeuer, besteht aus dem Tiegel oder Feuer, von einer viereckigen Vertiefung U gebildet, (Fig. 459 und 460), die etwa 0,7^m Tiefe hat und sich an einer der Hüttenwände befindet. Das Feuer wird in einer groben Mauerung aus trocknen Steinen, die mit Thon verbunden werden, angelegt. Der vom Feuer oder Tiegel eingenommene Theil der Mauerung ruht nicht direkt auf dem Boden, sondern auf mehreren kleinen gemauerten Bogen, die dazu dienen das Eindringen von Feuchtigkeit in das Feuer und die Störung von dessen Gange zu verhindern. Ueber diesen Bogen befindet sich eine Lage von Schmiedeasche und Thon, worauf dann eine Granitplatte ruht, die die Sohle des Feuers (d. i. den Boden des Tiegels) bildet. Ueber dem Steine erheben sich nun die 4 Seitenwände des Feuers:

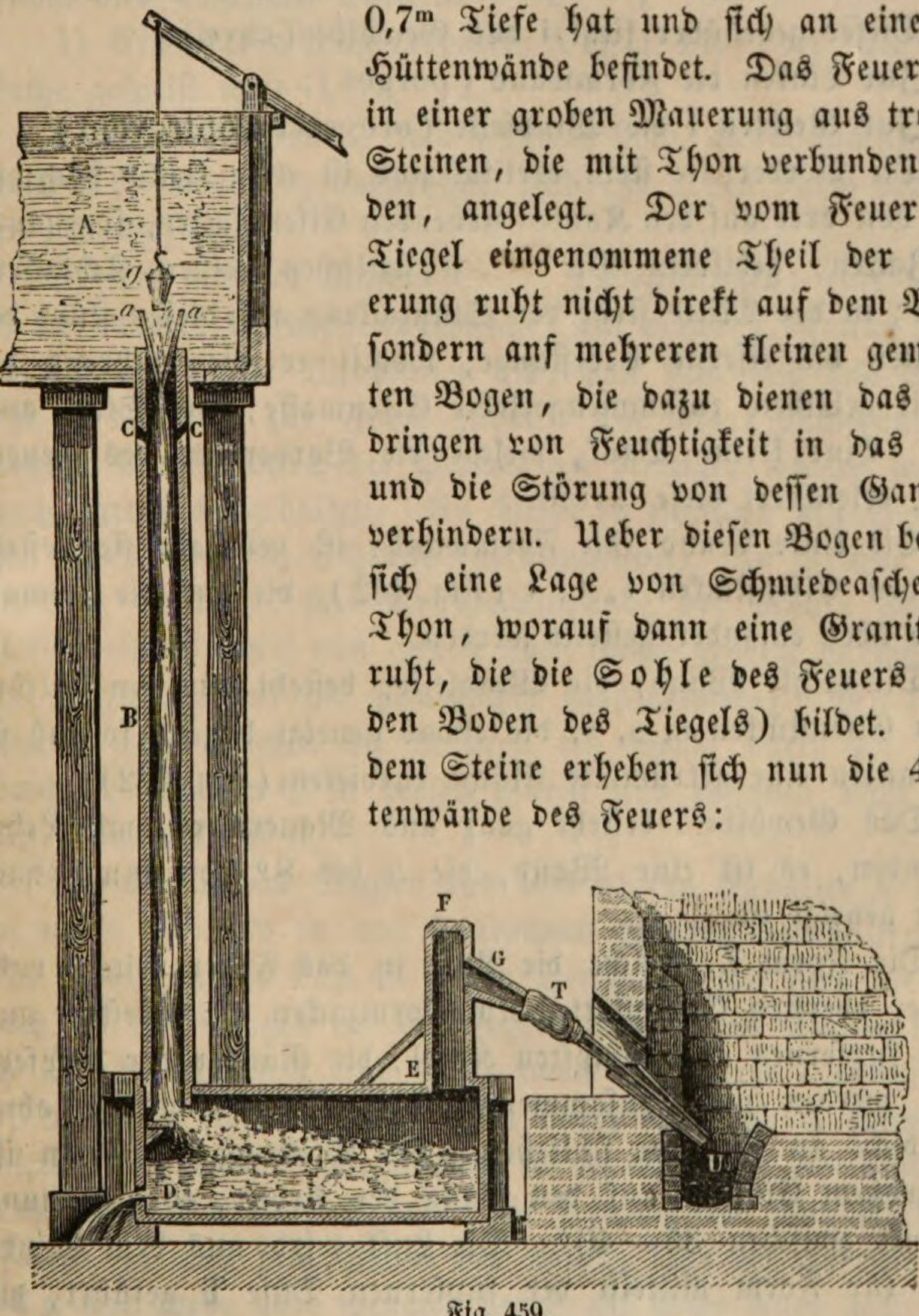


Fig. 459.

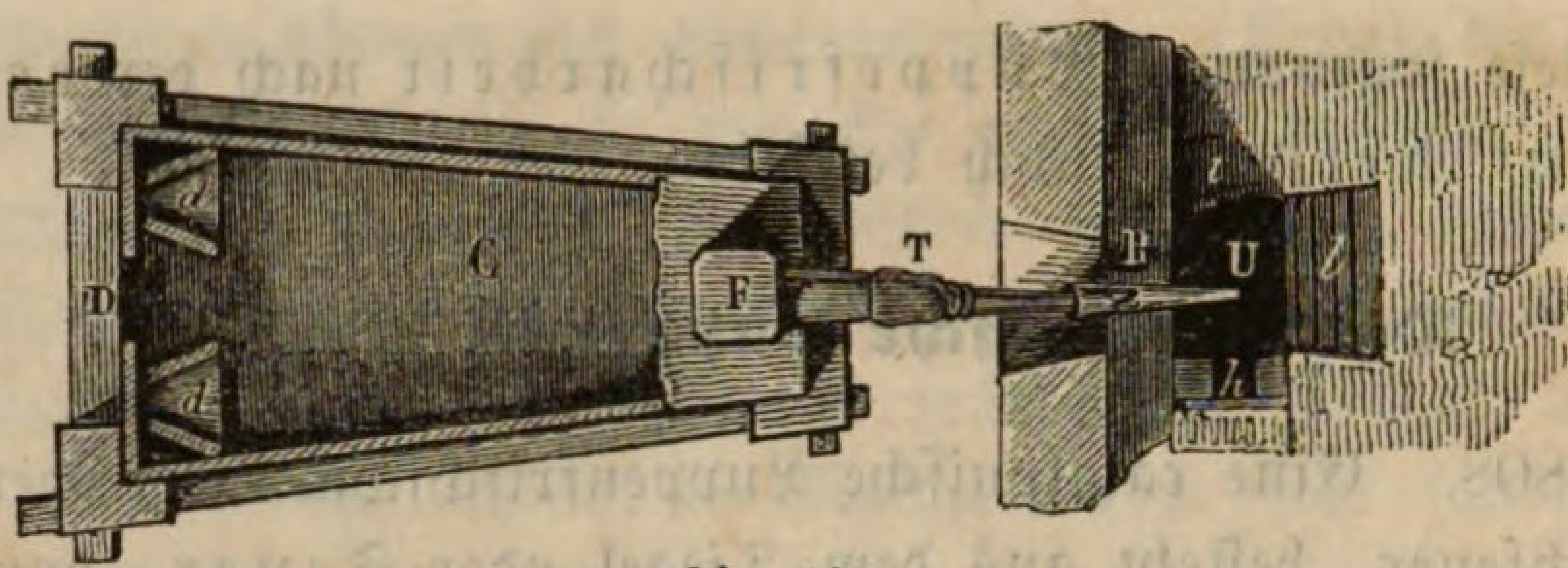


Fig. 460.

Die Vorderseite h (chio genannt) nennen wir die Schlackenseite;
Dieser gegenüber liegt i das Gewölbe (cave);
Zur Linken die Formwand (porges);
Zur Rechten l die Windseite (ore oder contrevent).

Die Vorderseite steht vertikal und ist etwa 0,65^{m} hoch; sie wird von drei auf den Kanten stehenden Eisenplatten, sogenannten Zacken, gebildet. Die beiden seitlichen heißen Schlackenzacken; in der Mitte steht der Stützzacken; auf dieser stützt der Arbeiter die eiserne Hebestange, womit er die während der Arbeit gebildete zusammengeklebte Eisenmasse, das Stück aufhebt. Eine kleine Bank, welche die Vorderseite des Feuers stützt, erleichtert diese Arbeit.

Die linke Wand, die Formwand, ist vertikal; sie besteht aus den Eisenstücken t, t, t (Fig. 462), die auf die schmale Kante über einander gestellt werden.

Die rechte Wand, die Windseite, besteht aus den keilförmigen Eisenstücken s, s, s, die etwas geneigt liegen, so daß sie im Ganzen eine gekrümmte Fläche darbieten (Fig. 462).

Das Gewölbe i besteht ganz aus Mauerwerk, mit Lehm verbunden, es ist eine Wand, die 5 bis 8° von innen nach außen geneigt ist.

Die Form Z, welche die Luft in das Feuer leitet, ruht auf der obersten Eisenplatte, dem Formzacken. Sie besteht aus einem kupfernen abgestumpften Kegel, die Ränder der Kupferplatte werden nicht zusammengelöthet, sondern müssen ohne Loth dicht an einander schließen. Die Stellung der Form ist von großem Einfluß auf den Gang der Arbeit; ihre Neigung schwankt zwischen 35—40°. Die Luft wird aus dem Windkasten zur Form mittelst der kupfernen Düse T geführt, die

durch ein Lederrohr mit dem Windrohr G des Gebläses verbunden ist.

Die Tiefe des catalonischen Feuers beträgt etwa . . . . . 0,7^{m}
Die mittlere Breite der Schlackenseite und des Gewölbes . . 0,6
Die mittlere Breite der Windseite nach unten zu 0,7
" " " " " " oben " 1,0

Das Gebläse der catalonischen Luppenfrischheerde (trompe) besteht aus folgenden Theilen:

1) Ein oberer Wasserbehälter A (Fig. 460), der von einem Bache gespeist wird.

2) Zwei Röhren B, etwa 8 Meter hoch, aus Baumstämmen gebildet die inwendig ausgehöhlt sind; sie gehen durch den Boden des Bassin A.

3) Ein unterer Kasten C mit 2 Oeffnungen; eine unten, D, die andere, E, oben angebracht, auf dieser Oeffnung befindet sich der kleine Windkasten EF, von dem aus das Windrohr G die Luft zur Form führt. Die obere Mündung der Röhren B wird durch die Bretter aa verengt; letztere werden durch Latten festgehalten. Es bleibt so zwischen den Brettern eine enge Oeffnung, Schlund (étranguillon). In gleicher Höhe mit dem Schlunde sind die Seitenwände der Röhre an drei Stellen etwas schief von außen nach innen geneigt durchbohrt; diese Löcher cc sind die Sauglöcher (aspirateurs). Mit ihrem unteren Ende reichen die Röhren ein wenig durch die obere Wand des Kasten C in dieser hinein und münden dicht über einer kleinen Bank d.

Wenn nun das Wasser aus dem oberen Behälter A durch den engen Schlund in den senkrechten Röhren herabstürzt, so zieht es die äußere Luft in seiner Bewegung mit fort, die also durch die Oeffnungen cc eingesogen wird. Das Wasser bricht sich auf der Bank d und fließt durch die untere Oeffnung D ab, während die eingesogene Luft durch die Düse G entweicht. Holzkeile gestatten die Regulirung in der Stellung der Schlundbretter aa. Um nach Belieben die erforderliche Windstärke zu erhalten, je nach dem Gange der Arbeit, läßt der Arbeiter den Keil g nur mehr oder weniger herab am Ende eines geglieder-

ten Hebelzuges, der unten von der Schmiede aus durch den Zug an einer Kette gestellt wird. Indem man dadurch die Menge des einfallenden Wassers regulirt, wird dadurch auch die Menge der eingesogenen Luft bedingt.

Der Hammer (mail), welcher zum Schmieden des Eisens angewandt wird, ist in Fig. 461 dargestellt. Er besteht aus einer etwa 600 Kilogr. schweren Bahn P aus Roheisen, und ist auf

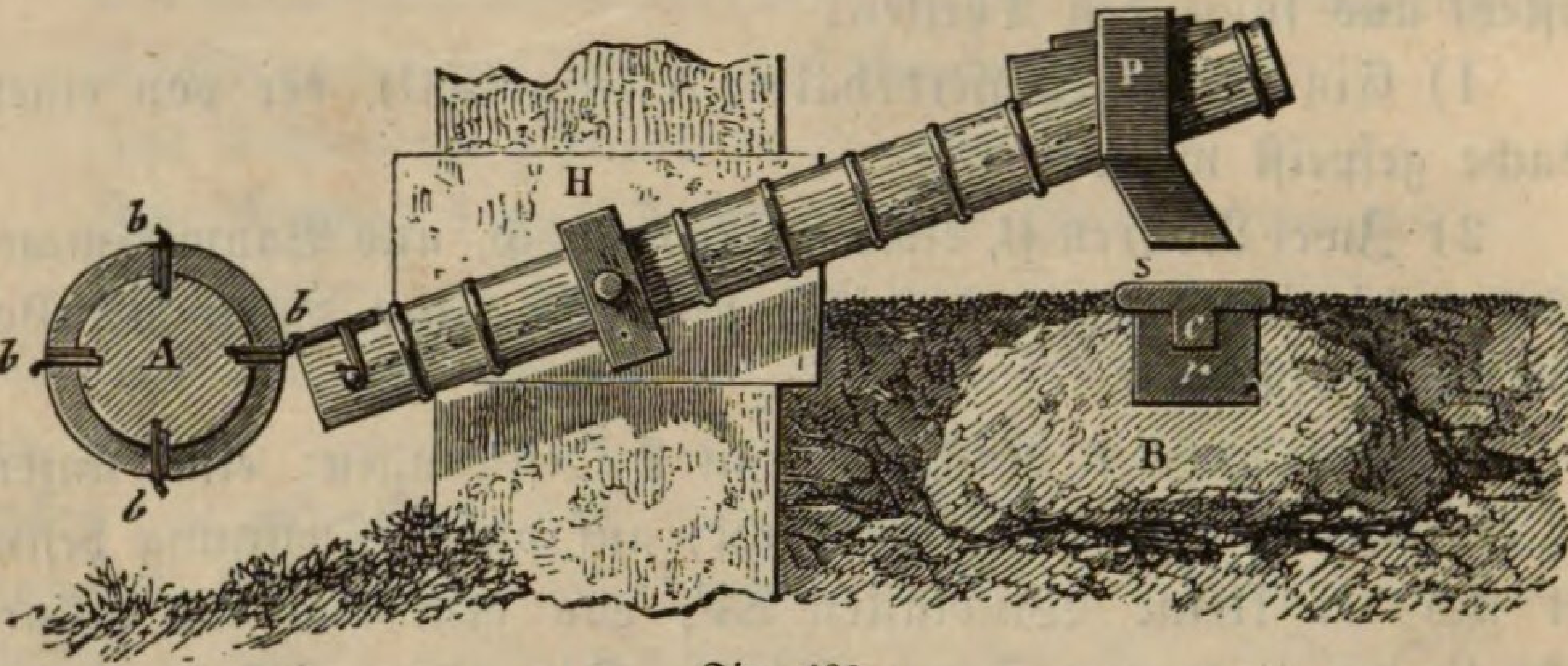


Fig. 461.

einen Baum von Buchenholz befestigt, der mit eisernen Reifen umgeben ist. Ein Stück Roheisen H, was auf dem Hammerbaum festsitzt, nimmt die beiden Zapfen auf, um die sich der Hammer dreht.

Der Hammer wird am Schwanze durch die eisernen Daumen (Frösche) b, b, b, einer Wasserradswelle A gehoben.

Der eiserne Ambos S wird mittelst eines Haftes c auf einem Stück Roheisen r befestigt, welches selbst mittelst hölzerner Keile entweder in einen starken Eichenklotz oder in einen Granitblock B, der im Boden der Hütte festliegt, sehr fest eingelassen wird. Um den Fall des Hammers zu beschleunigen, der 100—120 Schläge in der Minute thun soll, legt man unter das Schwanzende einen Prellstein.

§ 809. Bei dieser Einrichtung der Schmiede ist nun die Arbeit selbst folgender Art:

Wenn das Stück von der vorigen Schmelzung vom Heerde oder Feuer fortgenommen ist, um unter dem Hammer verschmiedet zu werden, so wird gleich wieder eine neue Schmelzung eingerichtet. Die noch glühenden Kohlen werden deshalb zuerst

aus dem Heerde ausgeräumt und aller anhängende Schmutz von den Wänden und von der Sohle entfernt. Die Kohlen werden nun wieder hinein geworfen in den Heerd, der davon bis zur Höhe der Form angefüllt wird. Der Arbeiter theilt nun den Feuerraum in zwei Behälter, in dem er eine Schaufel senkrecht und parallel mit der Formwand aufstellt, so daß der Raum zwischen der Formwand und der Schaufel doppelt so groß ist, als der zwischen der Schaufel und der Windseite. Während der größere Raum, zwischen der Form und der Schaufel mit Kohlen gefüllt wird, schichtet man im kleinern Raume zwischen der Windseite und der Schaufel das Erz in nußgroßen Stücken auf. In dem Maaße, wie sich der untere Raum füllt, erhöht man die Schaufel allmählig und bildet eine Erzmauer, die sich $0{,}2^m$ über die Windseite erhebt. Das Erz wird in Form eines Eselsrückens (Fig. 462) dfg aufgeschichtet, dessen Grat f einerseits an die Gewölbseite, andererseits an die Bank der Schlackenseite anstößt.

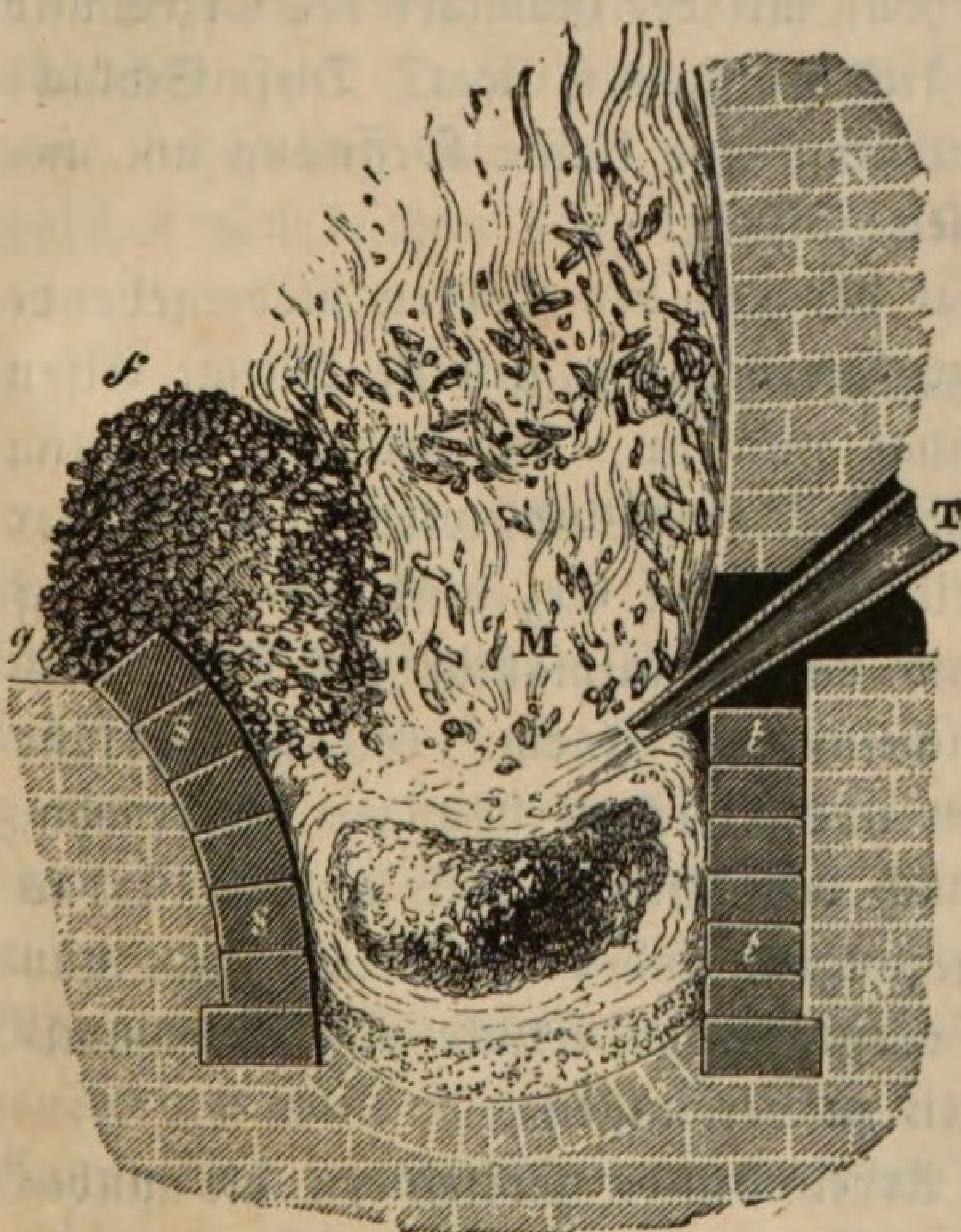


Fig. 462.

Die Oberfläche fg des Erzes wird mit einer Lage von Gestübbe sorgfältig bedeckt. Der Raum M zwischen dem Erze und den Feuerwänden wird mit Holzkohlen ausgefüllt.

Wenn die Füllung so vorgerichtet ist, so giebt man anfangs schwachen Wind, allmählig stärker. Allmählig reducirt sich das Metall aus dem Erze. Während dieser Zeit wird das Stück von der vorigen Arbeit zu Stäben geschmiedet, nachdem es zuvor in 4 Theile zerschnitten ist, wie wir bald sehen werden. Zu diesem Zwecke erhitzen sie

das Stück Eisen im Feuer, indem sie es mitten in die glühenden Kohlen des Raumes M über der Form legen. Wenn es gehörig erhitzt ist, so wird es unter dem Hammer bearbeitet.

In dem Maaße wie die Kohlen wegbrennen, schüttet man neue nach, wobei man auch nach und nach feineres Erz und Erzstaub (greillade) aufschüttet, was sich beim Zerschlagen des dichten Erzes bildet. Damit dieser Erzschutt nicht zu leicht zwischen den Kohlen durchfällt, so besprengt man ihn mit wenig Wasser.

Unter dem Einflusse der einströmenden Luft verbrennt die in der Nähe der Form befindliche Kohle zu Kohlensäure, weiter entfernt von dieser verwandelt sich aber die Kohlensäure in Berührung mit überschüssiger Kohle in Kohlenoxydgas. Dies Kohlenoxydgas muß nun größtentheils durch das erhitzte Erz hindurchstreichen und reducirt so das Eisenoxyd zu metallischem Eisen. Jedoch wird nicht alles Eisen zu Metall reducirt; ein Theil verbindet sich als Oxydul mit der Gangart des Erzes und bildet ein zusammengesetztes leichtflüssiges Silicat. Diese Schlacke läßt man ausfließen, indem man eine kleine Oeffnung am unteren Theile der Schlackenseite öffnet.

Nach zwei Stunden hat der mit den Kohlen niedergehende Erzschutt auf der Sohle des Heerdes eine gewisse Menge Eisen geliefert. Der Arbeiter fängt nun an, sich mit der Bildung des Stückes zu beschäftigen. Der Wind wird verstärkt; er schiebt zwischen der Windseite und dem Erz hindurch vorsichtig eine eiserne Brechstange und nähert allmählig das Erz, was ihm am besten vorbereitet scheint, der Form. Gleichzeitig läßt man die Gichten von Kohlen und Erzschutt häufiger niedergehn.

Etwa fünf Stunden nach dem Beginn der Arbeit ist das Erz völlig im Feuer niedergegangen, und der Arbeiter sucht nun mit seiner Brechstange die verschiedenen Stücke von schwammigem Eisen zu einem einzigen zu vereinigen.

Während der letzten Arbeitsstunde zerkleinern die unbeschäftigten Arbeiter unter dem Hammer das zur nächsten Schmelzung nöthige Erz; der feine Staub wird dann abgesiebt und später als Schutt (greillade) verbraucht.

Das gehörig erhitzte Stück (massé) kommt nun unter den

Hammer. Die flüssige Masse wird ausgepreßt, wodurch das schwammige Eisen dicht wird. Um das Stück in zwei Hälften zu theilen, legt man es auf einen langen eisernen Keil und läßt nun den Hammer darauf schlagen. Die Hälften des Stückes werden unter dem Hammer zu länglich parallelopipedischen Stücken geformt und noch einmal durchschnitten. Die so erhaltenen Theile, die Kolben oder Schirbeln, werden dann während des Anfangs der nächsten Schmelzung zu Stäben ausgereckt.

Eine Arbeit dauert gewöhnlich 6 Stunden; man gewinnt dabei 140—150 Kilogr. verkäufliches Eisen, wozu 470 Kil. Erz und etwa 500 Kil. Kohlen verbraucht werden.

Dies Verfahren, direkt Stabeisen zu gewinnen, wird fast nur noch in den Pyrenäen, auf Corsika und in einigen spanischen Provinzen angewandt. Die größte Menge Eisen wird im Hohofen ausgebracht. Man sucht dann durch Anwendung sehr hoher Temperatur das Eisen so vollständig als möglich aus den Erzen auszubringen. Dabei nimmt das Eisen aber eine gewisse Menge von Kohlenstoff auf und verwandelt sich dadurch in Roheisen, welches viel leichter schmelzbar ist als das Stabeisen.

Der Hohofenbetrieb.

§ 810. Der Hohofen (Fig. 463) besteht aus zwei abgestumpften Kegeln C, B, die mit ihrer Basis verbunden sind. Der obere abgestumpfte Kegel C, der Schacht (cuve) hat zur innersten Wand den Kernschacht i i aus feuerfesten Backsteinen gemauert; dieser wird von einem Raume umgeben, welcher mit einem schlechten Wärmeleiter, z. B. zerstoßenen Hohofenschlacken, ausgefüllt ist. Diese Füllung wird von außen von einem Rauhschacht (Schachtfutter) ll' umgeben, welcher ebenfalls aus feuerfesten Steinen gebaut ist. An diesen schließt sich das äußere Hauptgemäuer, der Mantel oder die Rauhmauer des Ofens, pp'qq'. Die obere Oeffnung des Schachtes, G nennt man die Gicht (gueulard); über ihr erhebt sich der Gichtmantel F, mit einer oder mehreren Thüren, um Brennmaterial und Erz in den Ofen zu bringen. Der untere Kegel B, die Rast

(étalages), wird gewöhnlich aus sehr schwer schmelzbarem quarzigen Gestein gebaut, das hiezu mit größter Sorgfalt ausgewählt werden muß, da die Haltbarkeit des Ofens zum großen

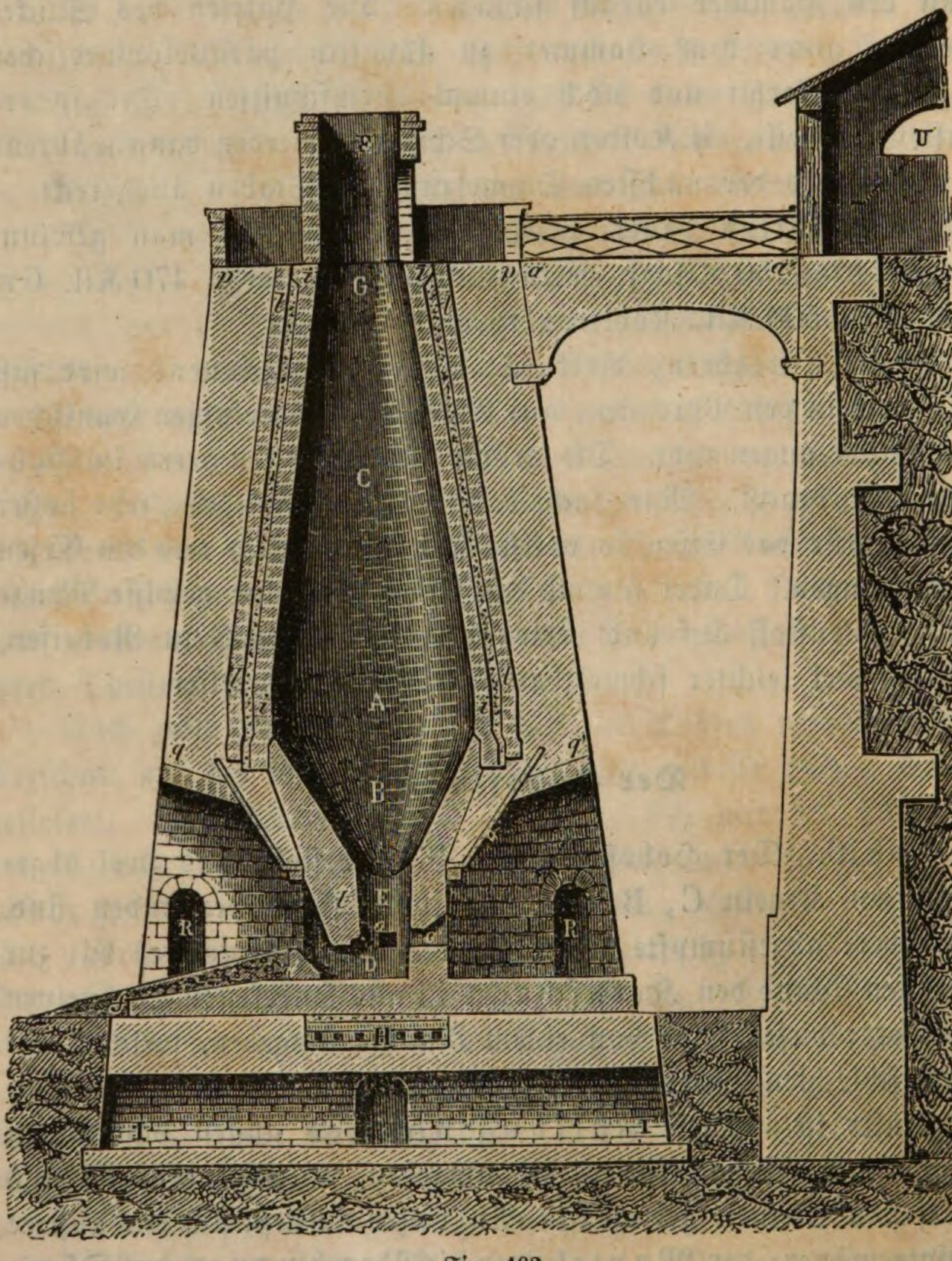


Fig. 463.

Theil davon abhängt. Bisweilen wird die Rast aber auch aus feuerfesten Backsteinen gebaut. Auf der Grenze von Schacht und Rast vermeidet man den einspringenden Winkel, der an der Basis der beiden sich berührenden Kegel im Innern entstehen

würde dadurch, daß man zwischen beiden die Mauerungen A cylindrisch oder schwach gekrümmt, macht.

Unter der Rast liegt ein prismatischer Raum E, das Gestell (ouvrage), aus feuerfestem Gestein. Auf drei Seiten reicht das Gemäuer des Gestells bis auf den Boden des Ofens, wo sich der Heerd mit dem Eisenkasten (creuset) D befindet. Auf der vierten Seite t reicht die Mauer aber nur bis auf einige Decimeter über den Boden des Ofens herab. Sie bildet hier den Tümpel (tympe); er wird getragen von starken eisernen Trägern, die in die Seitenwände des Gestells eingelassen sind.

Den Boden des Ofens bildet ein quarziges Gestein, unter dem sich Kanäle befinden, die der Luft freie Circulation unter dem Ofen gestatten. Damit sich aber kein Wasser darin sammeln kann, was nicht nur den Eisenkasten abkühlen, sondern auch große Unglücksfälle veranlassen könnte, so erbaut man die Rauhmauer des Hohofens über gewölbten Galerieen JJ'. Auf drei Seiten bilden die verlängerten Wände des Gestells die Wände des Heerdes; seine vierte Wand wird von einem prismatischen Steine d, dem Wall- oder Dammsteine (dame) gebildet, welcher sich dicht vor dem Tümpel befindet, so daß also der vordere Theil des Eisenkastens oben eine Oeffnung darbietet zwischen dem Dammsteine und dem Tümpel. Wir wollen den Theil des Ofens, wo sich der Tümpel und der Dammstein befinden, die Vorderseite des Ofens nennen, die dieser gegenüberliegende die Hinterseite und die beiden andern die Seitenwände. Auf der Hinterseite und den beiden Seitenwänden befinden sich die Oeffnungen o für die Form, um die Luft in den Hohofen zu leiten. Die Formöffnungen liegen alle in gleicher Horizontalebene, etwas tiefer als der untere Rand des Tümpels..

Vier gewölbte Aushöhlungen in der Rauhmauer des Ofens gestatten den Zugang zum Gestell, zu den Formen und zum Eisenkasten; auch laufen Seitengallerien R rings um den Ofen herum, um leicht die Formen nachsehen zu können. Die Anordnung der Formen und der die Luft vom Gebläse zu leitenden Düsen ersieht man aus Fig. 464, die einen horizontalen Durchschnitt des Ofens, in der Höhe der Formen, darstellt.

In jeder Düse läßt sich die Windmenge mittelst eines Schiebers oder eines Ventils gehörig reguliren.

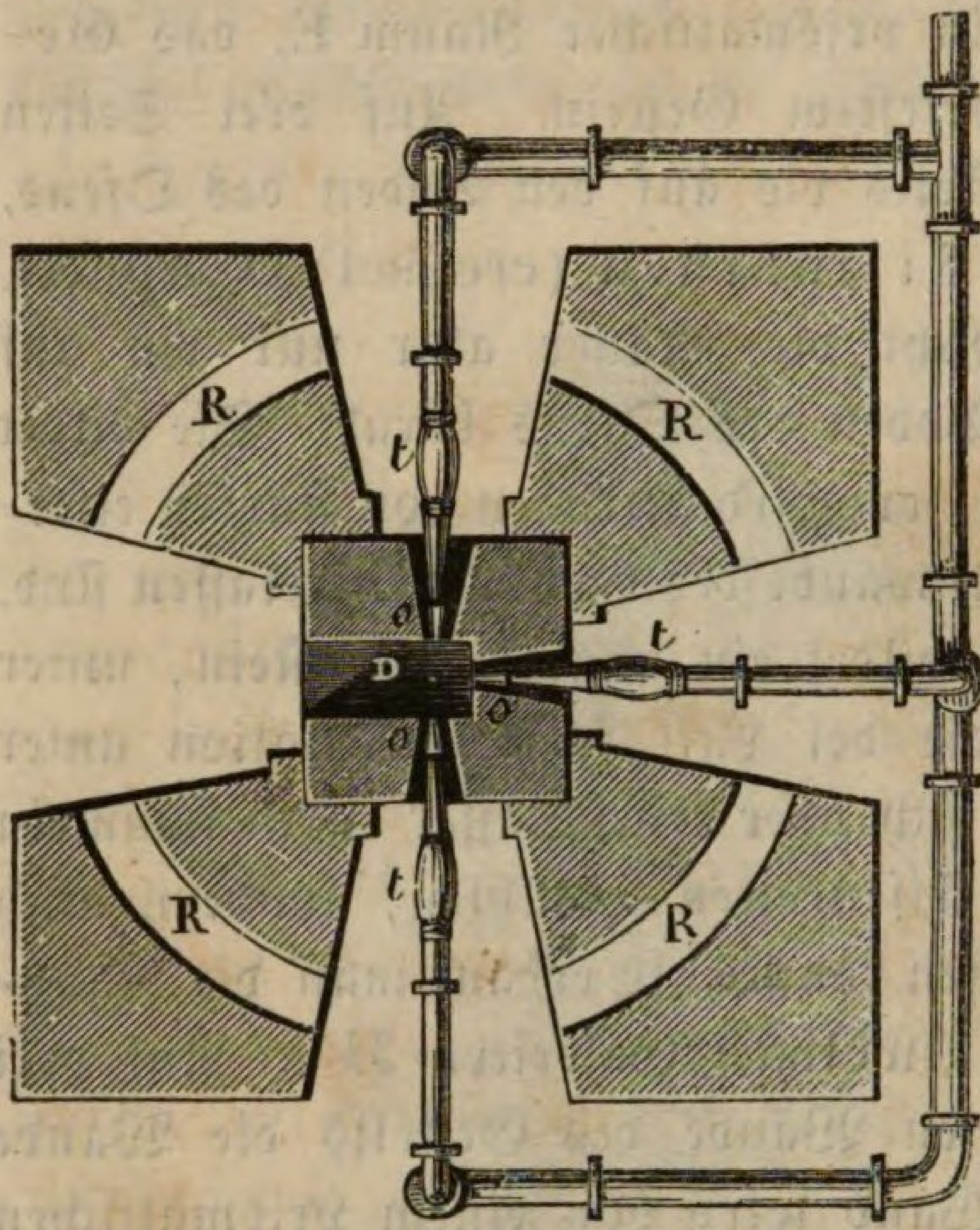


Fig. 464.

Wo die Localitäten es zulassen baut man den Hohofen an eine steile Böschung MM′ (Fig. 463), deren Seite durch Mauerung befestigt wird. An der Seite oder auf der Höhe der Böschung wird im Niveau mit der Gicht eine Terrasse angelegt. Eine Brücke aa′ verbindet diese Terrasse mit der Gicht pp′.

Beim Baue des Ofens werden in der Rauhmauer zahlreiche kleine Luftkanäle gelassen, die sich nach außen öffnen und das leichtere Entweichen aller Wasserdämpfe beim Anblasen des Ofens gestatten.

Die **Form** ist ein conisches Rohr abcd mit einer Doppelwand aus Gußeisen oder Kupfer (Fig. 465). Da sie bei der hohen Temperatur des Gestelles leicht schmelzen könnte, so läßt man durch die Doppelhülle stets einen Strom von kaltem Wasser hindurchströmen. Dieses strömt ein

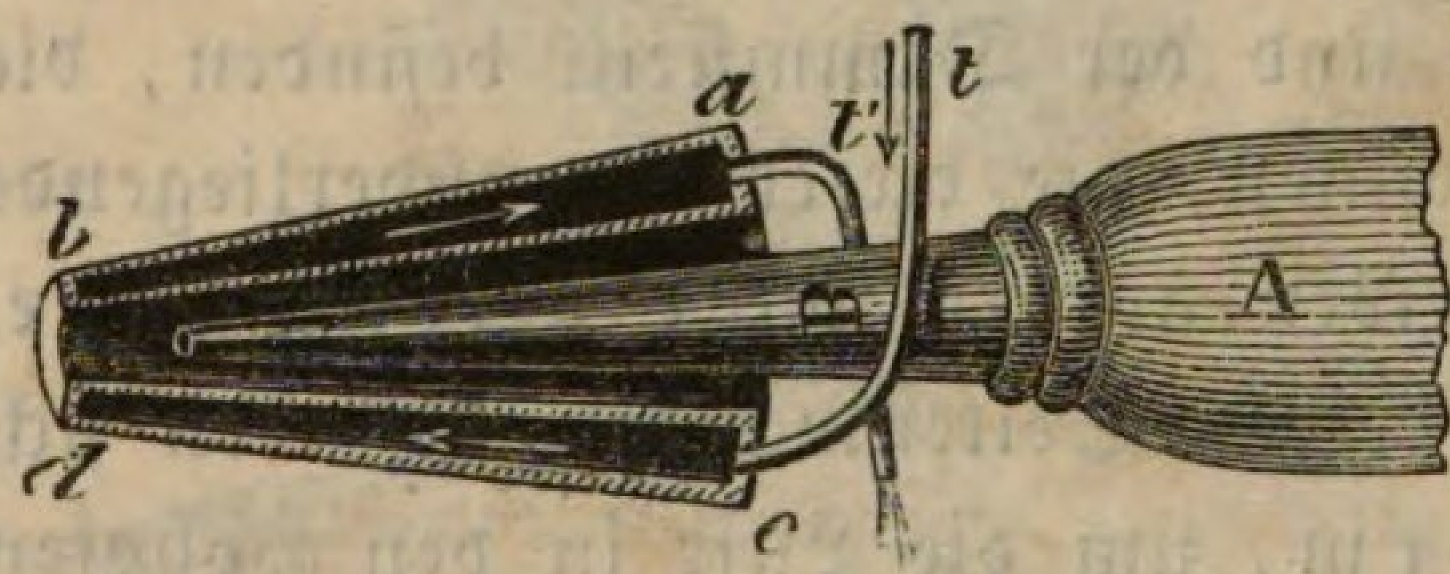


Fig. 465.

durch das Rohr t und fließt durch t′ wieder aus. Die Formöffnung, das Auge, reicht bis zur innern Wand des Gestelles. Die Düsen B sind in der Form befestigt; sie sind mit den gußeisernen Windröhren des Gebläses mittelst biegsamer lederner Schläuche A verbunden, wodurch ihre Handhabung sehr erleichtert wird. Die drei Formen liegen in derselben Horizontalebene; aber die Achsen der beiden Formen auf den beiden Seitenwänden liegen nicht in einer geraden Linie, sondern sie sind einige Centimeter von ein=

ander gerückt, damit die beiden Luftströme nicht unmittelbar gegen einander strömen.

§ 811. Das Gebläse des Hohofens besteht aus einem großen Cylinder A (Fig. 466) aus Gußeisen, in dem sich der gußeiserne Kolben P auf und nieder bewegt; dieser ist an seiner Peripherie mit Hanfschnüren oder mit Leder umlegt, um ihn im Luftcylinder luftdicht schließend zu machen. Der Cylinder ist oben und unten geschlossen. Der obere Deckel trägt eine mit gefettetem Werg gefüllte Stopfbüchse m, durch die die Kolbenstange hindurchgeht. Zwei Seitenöffnungen c, c′ sind im oberen Deckel angebracht: die eine c steht mit der äußeren Luft in Verbindung und ist mit einer Ventilklappe versehen, die sich von außen nach innen öffnet; die andere c′ communicirt mit dem seitlichen gußeisernen Cylinder B; sie ist mit einer Klappe versehen, die sich von innen nach außen öffnet. Am Boden hat der Cylinder ebenfalls zwei Oeffnungen: die eine, l, deren Klappe sich von außen nach innen öffnet, setzt den unteren Theil des Cylinders mit der äußeren Luft in Verbindung; die andere Oeffnung e′ die mit dem nebenstehenden Cylinder B communicirt, hat eine von innen nach außen sich öffnende Klappe.

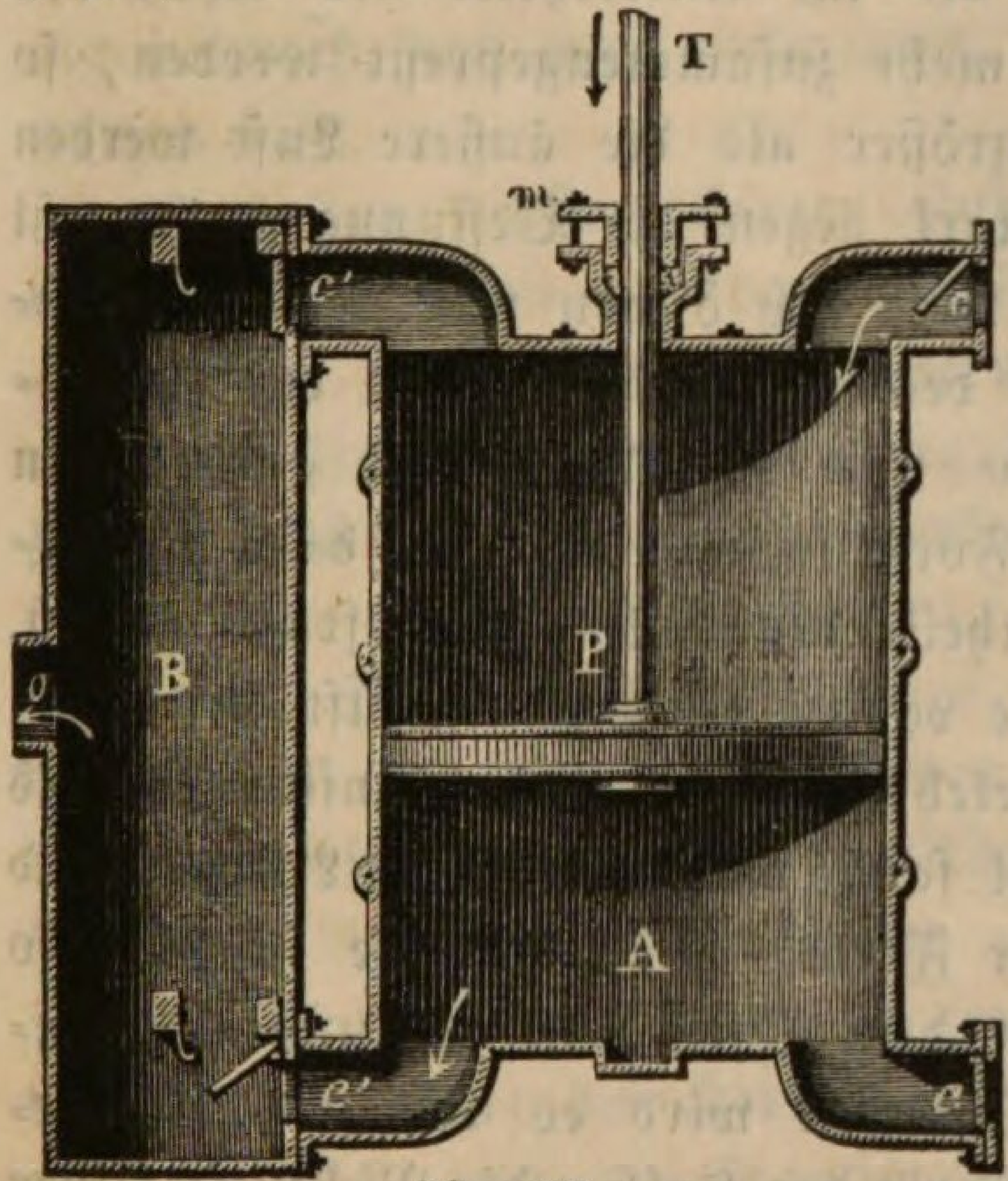


Fig. 466.

Denken wir uns der Kolben habe grade im Cylinder seinen höchsten Stand erreicht und fange eben an niederzugehen. Wenn die Klappen c c′ geschlossen sind, so wird sich die Luft im oberen Theile des Cylinders ausdehnen und verdünnen, und ihre Spannkraft wird stets schwächer werden. Der äußere Druck wird bald stärker als der innere sein, die Klappe c′ wird fest gegen die

Oeffnung c′ gepreßt werden, so daß die Verbindung zu dem Seitencylinder B und dem Obertheile des Cylinders A abgesperrt ist. Die Klappe c wird sich aber öffnen und Luft in den Obertheil des Cylinders einlassen. Gleichzeitig wird beim Niedergange des Stempels die im Untertheile des Cylinders enthaltene Luft mehr und mehr zusammengepreßt werden, so daß ihre Spannkraft bald größer als die äußere Luft werden wird, die Klappe e wird stark gegen die Oeffnung e gepreßt werden, aber die Klappe e′ wird sich öffnen und die zusammengepreßte Luft im Untertheile des Cylinders wird in den Seitencylinder B getrieben werden und von da in die gußeisernen Windröhren, welche sie zur Form leiten. So wird beim Niedergange des Kolbens im Obertheile des Cylinders Luft eingesogen, während vom Untertheile die vorher eingesogene Luft zur Form getrieben wird. Das Umgekehrte findet beim Aufsteigen des Kolbens statt: der Untertheil saugt dann die äußere Luft ein und der Obertheil treibt sie zur Form. Das Gebläse schickt also während beider Bewegungen dem Ofen Luft zu und das Gebläse ist ununterbrochen. Indessen wird es doch merklich geschwächt in den Augenblicken, wo der Kolben die Richtung seiner Bewegung wechselt, d. h. an den todten Punkten der abwechselnden Bewegung; und da es von höchster Wichtigkeit ist, daß das Gebläse möglichst regelmäßig ist, so bringt man zwischen dem Cylinder B und den Formen einen großen Luftbehälter, die Windkammer, an, wodurch man verhindert, daß diese Veränderungen in der Form bemerklich werden. Um den Kolben die abwechselnde Bewegung zu ertheilen, befestigt man die Kolbenstange vermittelst eines gegliederten Parallelogrammes an das zweite Ende des Balancier einer Dampfmaschine.

Der Gang des Gebläses übt einen sehr großen Einfluß auf den Gang des Hohofens; die Dampfmaschine muß einer größeren Kraftentwickelung fähig sein, als der gewöhnlichen bei dem regelmäßigen Gange des Ofens, damit man die Windmenge in der Form vermehren kann für solche Zeiten, wo der Ofen in Unordnung geräth. Am großen Luftbehälter, dem Windregulator, befindet sich ein Manometer, nach dessen Stande der Arbeiter

die Windmenge des Ofens beurtheilt. Wenn der Wind verstärkt werden soll, so beschleunigt er den Gang des Kolbens in der Dampfmaschine, durch etwas stärkeres Feuern unter dem Dampfkessel. In vielen Hütten wird die Treibkraft des Dampfes durch einen Wasserfall ersetzt, und man regulirt die Windmenge nur dadurch, daß man mehr oder weniger Wasser auf das Rad stürzen läßt.

Auf den großen Hütten sind oftmals mehrere Hohöfen neben einander, die von dem nämlichen Gebläse gespeist werden.

§ 812. Nach diesen Erläuterungen über den Bau des Hohofens wollen wir nun den Gang der Schmelzarbeit betrachten. Zuerst muß das ganze Mauerwerk des Ofens sehr langsam durch Abwärmen ausgetrocknet werden, denn bei raschem Trocknen würde die Mauer kleine Sprünge erhalten, die für die Dauer des Ofens nachtheilig sein würden. Der Eisenkasten bleibt an der Vorderseite offen, der Wallstein d wird noch nicht eingeschoben. Auf den ganzen Heerd und den gewölbten Vorheerd schichtet man Reisholz, was angezündet wird. Der Ofenschacht dient als Kamin; der Kernschacht trocknet zuerst, bald nachher erwärmt sich auch die Rauhmauer. Man feuert so mehrere Tage fort, bis das innere Gemäuer wohl getrocknet ist, und man kein Zerspringen bei stärkerem Erhitzen mehr zu fürchten braucht. Dann schiebt man den Wallstein in die Oeffnung und stürzt durch die Gicht Brennmaterial herab, bis es in die Rast hineinreicht. Wenn das Austrocknen dann noch weiter vollendet ist, so füllt man den Schacht völlig mit dem zur Schmelzung des Erzes bestimmten Brennstoff, nämlich mit Holzkohle oder mit Cokes, und giebt anfangs schwachen Wind; allmählig verstärkt man diesen und wenn der Brennstoff im Schachte gehörig niedergegangen ist, so breitet man die erste kleine Erzladung, Erzgicht, gleichförmig über die Kohlen aus. Nach einiger Zeit füllt man eine neue Kohlenladung, Kohlengicht, nach, darüber eine Erzgicht. Die anfangs schwachen Erzgichten werden allmählig verstärkt; jedoch erreichen sie erst nach mehreren Tagen ihr Normalgewicht, was sie dann während der ganzen Schmelzzeit, Campagne, behalten.

Die größten Betriebskosten beim Hohofen werden vom Brennmaterial verursacht; man muß also mit möglichst wenig Brennmaterial möglichst viel Eisen auszubringen suchen. Man steigert deshalb das Verhältniß des Erzes zu den Kohlen so hoch als möglich, so lange nämlich als der gehörige Gang des Ofens oder die gute Beschaffenheit des erblasenen Roheisens dadurch nicht gefährdet wird; sobald sich einer von diesen Nachtheilen zeigt, muß man natürlich den Erzzusatz gehörig beschränken.

§ 813. Selten läßt sich das Erz ohne alle fremde Zusätze, Zuschläge, verschmelzen. Am häufigsten bilden Quarz oder Thon die Hauptmasse der Gangart. Beim Hohofenbetriebe müssen aber Gangart und Metall in völligem Fluß gebracht werden, damit sie sich auf dem Heerde nach ihrer Dichtigkeit vollständig scheiden können. Das Eisen soll aber auch vollkommen ausgebracht werden und die Schlacken sollen so wenig als möglich Eisen aufnehmen. Wenn nun der Gang aus Quarz besteht, so wird dieser Körper, der für sich beim stärksten Ofenfeuer unschmelzbar ist, nicht in Fluß kommen, falls man ihm nicht Basen darbietet, mit denen er schmelzbare Silicate bilden kann. Setzt man nun keine fremde Basis zu, so verbindet sich der Quarz mit einem Theil vom Eisenoxyde des Erzes, welches dann der Reduction entzogen und mit der Schlacke fortgeführt wird. Falls Thon die Gangart bildet, so bietet sich ein ähnlicher Umstand dar. Die den Thon bildende kieselsaure Thonerde ist im Hohofen für sich unschmelzbar, erst durch Aufnahme von Eisenoxyd wird sie schmelzbar, indem sich ein Doppelsilicat von Thonerde und Eisenoxydul bildet. Versetzt man das Erz aber mit einer passenden Menge von kohlensaurem Kalk, so wird dieser im Schachte des Ofens zuerst zu Aetzkalk gebrannt, der sich nun mit der kieselsauren Thonerde zu einem schmelzbaren Doppelsilicat von Thonerde und Kalk verbindet, welches mit Basis so stark gesättigt ist, daß es keine wesentliche Menge von Eisenoxyd mehr aufnimmt. Wenn das Erz nur Quarz als Gang enthält, so versetzt man es mit Thon und kohlensaurem Kalk zugleich. Am häufigsten sind die Erze aber reich

an thonigen Substanzen; die quarzigen Erze werden deshalb mit thonigen gemengt oder gattirt, und man braucht als Zusatz oder Zuschlag nur Kalkstein (castine).

Auf einigen Hütten wird auch Erz verschmolzen, welches eine kalkreiche Gangart enthält. Um dann eine gehörige Schlacke zu erhalten, muß man kieselsaure Thonerde zusetzen. Meistens gattirt man aber auch kalkreiches Erz mit thonreichem Erze; oft mengt man sie aber auch mit Schmiedeschlacken, die aus kieselsaurem Eisenoxydul bestehen und sehr reich an Eisen sind.

Die Schmelzbarkeit der Doppelsilicate von Thonerde und Kalk wechselt nach dem Verhältnisse ihrer Bestandtheile. Man hat gefunden, daß das leichtflüssigste Doppelsilicat von Thonerde und Kalk dasjenige ist, worin der Sauerstoff der Kieselsäure das Doppelte vom vereinigten Sauerstoff der beiden Basen beträgt. Das Verhältniß zwischen beiden Basen ist aber auch nicht gleichgültig. Die leichtflüssigste Verbindung erhält man aus dem natürlichen Thon, der gewöhnlich von fast gleicher constanter Zusammensetzung ist, wenn man ihm ⅔ seines Gewichtes an kohlensaurem Kalk zusetzt.

§ 814. Als Brennmaterial wendet man in den Hohöfen entweder Holzkohle oder Cokes an. Die Holzkohle hinterläßt sehr wenig Asche, die aber leicht schmelzbar ist und keinen Stoff enthält, der auf die Beschaffenheit des Eisens einen nachtheiligen Einfluß üben könnte. Man sucht in den mit Kohlen geheizten Hohöfen möglichst leichtflüssige Schlacken zu erhalten, ohne daß diese eine merkliche Menge von Eisenoxyd aufnehmen; sie nähert sich in ihrer Zusammensetzung dem Doppelsilicate von Thonerde und Kalk, worin der Sauerstoff der Säure das Doppelte vom Sauerstoff der Basen beträgt. Die Cokes hinterlassen aber oft sehr bedeutende Mengen von Asche; auch ist manchmal ihr Gehalt an Schwiefelkies nicht unbeträchtlich. Dieser Schwefelkies verwandelt sich in Eisensulfuret, was sich in Roheisen auflöst und auf dessen Beschaffenheit sehr nachtheilig einwirkt. Suchte man auch hier jene leichtflüssige Schlacke zu erhalten, so würde das Roheisen noch viel mehr Schwefel aufnehmen und sehr schlecht ausfallen. Die Erfahrung hat ge-

lehrt, daß das günstigste Resultat erhalten wird, wenn der Kalkzuschlag beträchtlich vermehrt wird, so daß der Sauerstoff der Säure dem der Basen gleich ist. Der Kalk hält dann den größten Theil des Schwefels zurück, es bildet sich Schwefelcalcium, was in die Schlacken geht. Da die Schlacke in den Cokesöfen viel schwerflüssiger ist, als in den Kohlenöfen, so muß natürlich die Temperatur in den Cokesöfen viel höher gesteigert werden, um die Schlacken ebenfalls hinreichend flüssig zu erhalten.

§ 815. Die Dimensionen der Hohöfen sind verschieden, je nachdem man mit Cokes oder mit Kohlen heizt. Die Kohlenöfen haben vom Heerdboden bis zur Gicht etwa 10 Meter Höhe. Sie haben meistens nur 2 Formen, die auf den Seitenwänden des Gestells angebracht sind. Die Cokesöfen haben eine Höhe von 15 bis 18 Meter; die Gesammtweite ihres Schachtes ist viel bedeutender als bei den Kohlenöfen. Sie werden durch drei Formen mit Wind versehen. Das Gebläse muß hier auch viel kräftiger sein, als bei den Kohlenöfen, und die eingeblasene Luft steht unter 3 bis 4 mal stärkerem Drucke. Die Höhen der Quecksilbersäulen, welche dem Drucke der Luft in den zur Form führenden Windröhren das Gleichgewicht halten, sind gewöhnlich folgende:

Bei Heizung mit leichter Fichtenkohle	2— 3	Centim.
„ „ „ guter Fichtenkohle	3— 4	„
„ „ „ schwerer Holzkohle	4— 6	„
„ „ „ leicht verbrennlichen Cokes . .	8—13	„
„ „ „ schweren u. dichten Cokes . .	13—19	„

Die Gesammtmenge der eingeblasenen Luft hängt von diesem Drucke und von der Weite des Auges in der Form ab. Die mit Holzkohlen gespeisten großen Hohöfen erhalten wenigstens 40 Cubikmeter Luft in der Minute, die Cokesöfen mindestens 60, oft 80—100 Cubikmeter.

§ 816. Wir wollen nun den regelmäßigen Gang im Hohofen (Fig. 467) betrachten, und die dabei vorkommenden chemischen und physikalischen Erscheinungen verfolgen. Wie oben

gesagt wurde, werden die einzelnen Gichten von Brennmaterial und Erz schichtenweise durch die Gichtöffnung G eingestürzt. Diese gehen nun ziemlich regelmäßig bis in die Schachtweitung, A, nieder. Im Obertheile des Schachtes steigt die Temperatur nicht sehr hoch; dagegen ist sie schon hoch in der Rast B, am höchsten ist sie aber im Gestell E dicht über den Formen. Die

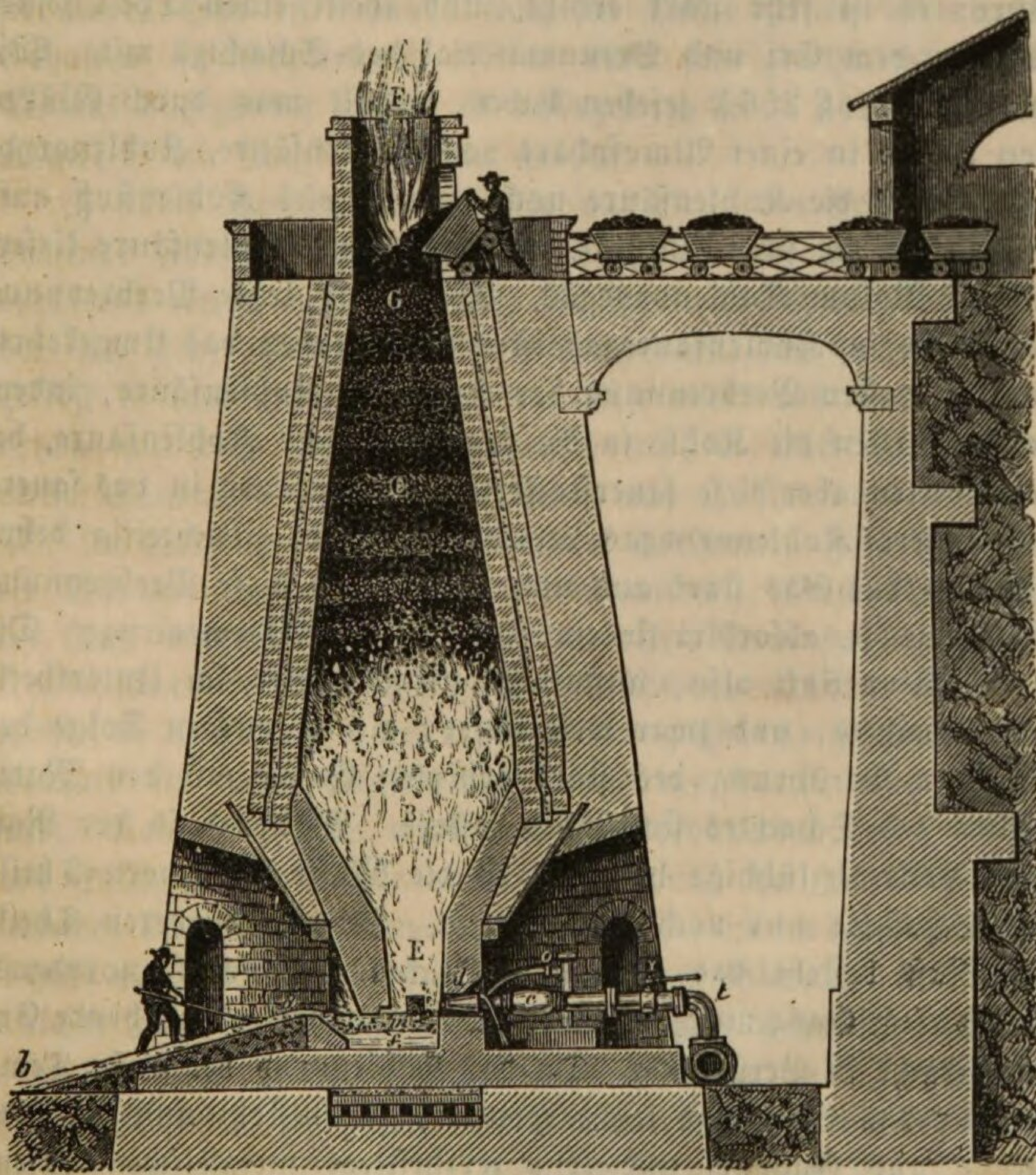


Fig. 467.

eingeblasene Luft trifft im Gestell das stark glühende Brennmaterial, welches in dem reichlich anwesenden Sauerstoffgase sehr lebhaft verbrennt. Da die Kohle hier zu Kohlensäure verbrennt, so entwickelt sie die volle Hitze, die sie auch beim Ver=

brennen in hinlänglichem Sauerstoffgase liefert. Oft erstreckt sich diese vollständige Verbrennung der Kohle noch bis in den unteren Theil der Rast, doch ist sie dort minder lebhaft, weil der größte Theil des Sauerstoffgases schon im Gestell zur Bildung von Kohlensäure verwandt wurde. Das Gas, was bis zur Mitte der Rast gelangt, besteht aus Stickgas und Kohlensäure; es ist sehr stark erhitzt, und theilt einen Theil seiner Wärme dem Erz und Brennmaterial des Schachtes mit. Wie wir früher (§ 256) gesehen haben, erhält man durch Glühen von Kohle in einer Atmosphäre von Kohlensäure, Kohlenoxydgas, indem die Kohlensäure noch eben so viel Kohlenstoff aufnimmt, als sie schon enthält, und 1 Volum Kohlensäure liefert dabei 2 Volum Kohlenoxydgas. Aber diese letzte Verbrennung der Kohle im Kohlensäuregas ist gewissermaßen das Umgekehrte von der ersten Verbrennung der Kohle zu Kohlensäure, indem bei der ersten die Kohle in die sauerstoffreiche Kohlensäure, bei der zweiten aber diese sauerstoffreiche Kohlensäure in das sauerstoffärmere Kohlenoxydgas verwandelt wird; gleichzeitig dehnt sich nun das Gas stark aus und anstatt daß diese Verbrennung Hitze erzeugt, absorbirt sie eine beträchtliche Wärmemenge. Die Temperatur sinkt also, anstatt zu steigen, hier im Untertheile des Schachtes, und zwar weit tiefer, als es nur in Folge der einfachen Berührung des stark erhitzten Gases mit den Materialien des Schachtes stattfinden würde. Während in der Rast noch Hellrothglühhitze herrscht, ist die Masse im untern Theile des Schachtes nur noch rothglühend. Schon im oberen Theile der Rast besteht das Gas aus Stickgas und Kohlenoxydgas. Mit diesem Gasgemenge kommt nun das dunkelrothglühende Erz im Schacht in Berührung. Da das Kohlenoxyd bei dieser Temperatur das Eisenoxyd leicht reducirt, so entsteht nun ein Gemenge aus Gangart und fein zertheiltem metallischen Eisen. Bei dieser Reduction wird wieder eine gewisse Menge von Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt; der kohlensaure Kalk, welcher als Zuschlag zugesetzt wurde, verliert auch seine Kohlensäure; so daß an der Gichtöffnung das entweichende Gas ein Gemenge von Stickgas, Kohlenoxyd und Kohlensäure ist. Mit diesen

Gasen entweicht noch etwas Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas, die von unvollständig verkohltem Brennmaterial herrühren; auch wird auf Kosten des mit der Luft eingeblasenen Wassergases eine gewisse Menge von Wasserstoffgas und Kohlenoxyd entwickelt, da sich dies Wassergas in der Rast in Berührung mit den glühenden Kohlen zersetzt. Das aus der Gicht strömende Gas ist beinahe kalt; in Folge seines bedeutenden Gehaltes an Kohlenoxyd ist es aber sehr leicht entzündlich. Einmal angezündet brennt es unbegränzt lange aus dem Gichtmantel F mit langer Flamme hervor.

§ 817. Betrachten wir also nur die in den Hohofen empor steigende Gassäule, so sehen wir, daß das Gas im Gestell sehr oxydirend wirkt, daß auch dort die Verbrennung am lebhaftesten vor sich geht und deßhalb die Temperatur am höchsten steigt. Selbst in dem unteren Theile der Rast wirkt das Gas oft noch oxydirend, doch stets viel weniger als im Gestell, weil der meiste Sauerstoff schon zur Bildung von Kohlensäure verwandt ist. In Folge der minder lebhaften Verbrennung ist hier auch die Wärmeentwickelung viel unbedeutender. Gegen die Mitte der Rast enthält das Gas keinen freien Sauerstoff mehr; die Kohlensäure verwandelt sich in Berührung mit der glühenden Kohle, in Kohlenoxyd, bei dessen Bildung Wärme gebunden wird, weshalb in dieser Gegend des Ofens die Temperatur plötzlich sinkt. Ueber der Rast wirkt das Gas reducirend, weil es nur aus Stickgas und Kohlenoxyd besteht, und bei der hier herrschenden Rothglühhitze, wirkt dies Kohlenoxyd im ganzen unteren Theile des Schachtes reducirend auf das Eisenoxyd des Erzes, welches nun zu Metall reducirt wird. Die Hitze ist hier aber nicht hinreichend, um die Scheidung von Gang und Metall schon hier statt finden zu lassen. In Folge der Reduction des Eisenoxydes und des Brennens des Kalksteins muß das Gichtgas eine merkliche Menge von Kohlensäure enthalten, dessen Temperatur übrigens sehr gesunken ist, indem das Gas durch die obersten frisch eingefüllten kalten Erz- und Kohlengichten emporsteigen mußte, wobei es nicht bloß durch Berührung mit diesen Wärme verlor, sondern auch dadurch, daß in Folge der Dampf-

bildung aus der dem Erze und dem Brennmaterial anhängenden Feuchtigkeit oder auch aus dem Hydratwasser des Eisenoxydes, Wärme latent wird.

§ 818. Wir wollen nun das niedergehende Erz und Brennmaterial verfolgen. In den oberen Schachttheilen werden beide nur getrocknet; erst wenn es einige Meter tief niedergegangen ist, wird die Temperatur so hoch, daß Eisenoxydhydrat sein Hydratwasser verlieren wird. Schon kurz darunter beginnt die Reduction des Eisenoxydes und die Austreibung der Kohlensäure aus dem Kalkzuschlage. Im unteren Theile des Schachtes so wie in der Rast wird dieser Proceß vollendet. Wenn die Gichte bis zur Rast niedergegangen sind, so verbindet sich bei der hohen Temperatur der Kalk mit der Gangart des Erzes und mit der Asche vom Brennmaterial und bildet Doppelsilicate, die noch weiter unten völlig schmelzen und die Schlacke bilden. Das metallische Eisen, was sich nun bei sehr hoher Temperatur in Berührung mit Kohle findet, in einer sehr wenig oxydirenden Atmosphäre, verbindet sich dann mit einer gewissen Menge Kohlenstoff und geht in Roheisen über. Auch etwas Kieselsäure wird in Berührung mit Kohle und Eisen reducirt, falls die Temperatur sehr hoch wird, wie in den Cokesöfen, wo dann das Silicium in das Roheisen übergeht. Die so vorbereiteten Massen gelangen nun mit dem noch übrigen Brennmaterial in das Gestell. Bei der lebhaften Verbrennung gerathen Roheisen und Schlacken in völligen Fluß und fallen tropfenweise auf den Heerd. Da aber die Luft im Gestelle sehr oxydirend wirkt, so müssen die Massen dort schnell niedergehn, weil sonst eine merkliche Menge Eisen sich oxydiren und in die Schlacke gehen würde. Das Gestell muß deshalb möglichst klein sein, damit es die Substanzen in kurzer Zeit durchlaufen. Roheisen und Schlacken gelangen nun gemischt auf den Heerd, und scheiden sich dort je nach ihrer Dichtigkeit; das Eisen sammelt sich im unteren Theile des Heerdes, im Eisenkasten f, die Schlacke sammelt sich darüber. Bald erreicht die Schlackenschicht den oberen Rand d des Wallsteins und fließt darüber ab. Man lenkt diesen Schlackenabfluß über die geneigte Ebene bd und

entfernt die Schlacken in dem Maße, wie sie auf der Hüttensohle erstarren. Das Volum der Schlacke ist mindestens 5—6mal so groß als das des Roheisens, und erst in 12—24 Stunden ist der Eisenkasten fast völlig mit Roheisen gefüllt. Man hat aber wohl darauf zu achten, daß das Metall stets mit einer Schlackendecke bedeckt bleibt, um es vor der oxydirenden Wirkung der Luft zu schützen.

Nun schreitet man zum Guß. Die Arbeiter haben auf der Hüttensohle eine Reihe kleiner Querkanäle in Sand geformt, die mit einem Längskanal in Verbindung stehen, der bis unter das im Wallstein befindliche Gußloch reicht. Dieses Gußloch befindet sich unten im Eisenkasten, nahe an einer Seitenkante des Wallsteins. Es wird während der Schmelzung mit einem Thonstöpsel verschlossen Um nun das Roheisen auszugießen, zieht man mit einer Eisenstange den Thonstöpsel heraus, worauf das Roheisen in alle Kanäle hineinrinnt. Sobald die Erstarrung beginnt überschüttet man dasselbe mit etwas Sand, damit es langsamer erstarrt. Man stellt während des Gußes das Gebläse ab, bis der Eisenkasten leer und das Gußloch wieder geschlossen ist. Das aus dem Ofen abgelassene Roheisen wird so in kleine Halbcylindnr geformt, die man Gänze (gueuses) nennt.

§ 819. Häufig läßt man das Roheisen direkt ans dem Hohofen in die Form, um größere Gegenstände aus Gußeisen zu gießen z. B. Wasserleitungsröhren, Cylinder für Dampfmaschinen u. s. w. Man läßt das Gußeisen dann in die aus Sand geformten Formen laufen, die in Vertiefungen nicht weit vom Ofen angebracht sind. Kleinere Kanäle setzen die einzelnen Formen mit einander, so wie auch mit dem Hauptkanal, der das Eisen vom Ofen herleitet, in Verbindung. Man läßt dann allmählig alle Formen voll laufen und formt, wenn noch mehr Eisen da ist, den Rest in Gänze. Dies ist der Guß vom ersten Schmelzen.

Ganz ähnlich gießt man auch zahlreiche kleinere Gegenstände, wie Kessel, Platten, Gitter u. s. w. Man wartet dazu nicht bis sich der Eisenkasten ganz mit Metall gefüllt hat, sondern

man gießt ununterbrochen während der ganzen Schmelzung immer fort. Die Gießerei muß in diesem Falle sehr ausgedehnt sein, da die Formen viel Raum einnehmen. Das Gußloch im Eisenkasten ist mittelst eines hölzernen Zapfens verschlossen, der am Ende eines Eisenstabes festsitzt, so daß man das Loch leicht öffnen und schließen kann. Die Arbeiter holen sich zum Gießen das flüssige Gußeisen in einer Schöpfkelle aus Eisenblech (Fig. 468), die innen mit Thon ausgeschlagen ist, und von zwei Menschen getragen wird.



Fig. 468

§ 820. Das Roheisen der Kohlenöfen ist fast immer zum Guß geeignet, falls die Erze nicht gar zu unrein sind. In den Cokesöfen erhält man nur bei besonderer Leitung des Schmelzens und bei Anwendung von Cokes, die nicht zuviel Schwefelkies enthalten, ein Roheisen, was sich zum Gießen eignet. Wir haben oben (§ 800) gesehen, daß drei Arten von Roheisen zu unterscheiden sind: das graue, das halbirte und das weiße Gußeisen. Nur das graue und das halbirte Roheisen eignen sich zum Gießen. Das weiße Roheisen bleibt für die gewöhnlichen Gußwaaren zu spröde. Um graues Roheisen zu erhalten, muß man das Verhältniß der aufgegebenen Erzmenge zur Kohle nicht bis zur höchsten Grenze steigern, für welche die Kohlenmenge noch eben ausreichte, weil sonst leicht irgend ein Zufall den Gang des Ofens stören kann und dann weißes Roheisen erhalten würde.

Den Gang des Hohofens erkennt man an der Gichtflamme, an der Tümpelflamme, am Ansehn der Form, an dem des Roheisens, an der Regelmäßigkeit mit der die Gichten niedergehen, doch hauptsächlich an der Beschaffenheit der Schlacken. Je nach dem Gange des Ofens bleibt zu bestimmen übrig, ob die Menge des aufgegebenen Erzes vermehrt oder vermindert werden darf.

§ 821. Die relativen Größenverhältnisse, die man den verschiedenen Theilen des Hohofens giebt, sind von großem Einfluß

auf seinen Gang. Mehrere von diesen Theilen leiden mit der Zeit durch die zerstörende Wirkung der Schlacken und der hohen Temperatur, der sie ausgesetzt sind; vorzüglich gilt dies für das Gestell und die Rast. Der Gang des Ofens und des Gestells kann dadurch so üble Störungen erleiden, daß man dann oft genöthigt wird, die Menge des Brennmaterials zu vergrößern, oder selbst die Schmelzung einzustellen, weil sie nicht mehr vortheilhaft betrieben werden kann, und den Ofen ausblasen zu lassen. Im Beginn der Campagne ist das Gestell eng und die Gichten gehen langsam darin nieder. Wenn das Brennmaterial in hinreichender Menge mit dem Erze bis zum Gestell gelangt, so verweilen die Massen lange genug in der Gegend der höchsten Temperatur, so daß Roheisen und Schlacken gehörig in Fluß kommen und sich auf dem Heerde völlig scheiden können.

Wenn der Brennstoff aber leicht verbrennlich ist, wie leichte Holzkohlen, und dabei der Wind stark, so wird wenig Brennstoff bis zum Gestell gelangen, und die oxydirende Wirkung der Luft wird sich weit hinauf bis in die Rast erstrecken, das weiter oben reducirte Eisen bleibt aber nicht lange genug mit der Kohle in Berührung, um sich in leichtflüssiges Roheisen zu verwandeln; das Eisen wird theilweise von dem Luftstrome wieder oxydirt und in die Schlacken geführt. Man wird also auf dem Heerde ein halbgefrischtes Eisen erhalten, was nicht die gehörige Schmelzbarkeit besitzt, und der Ofen wird nur wenig ausgeben, weil eine merkliche Menge Eisen in den Schlacken verloren geht. Bisweilen backen sogar Massen von entkohltem Eisen an die Wand des Gestelles fest, unmittelbar über der Form, wo sie durch den kalten Luftstrom abgekühlt werden und endlich das Gestell mehr oder weniger vollständig verstopfen können.

Wenn dagegen das Gestell zu weit und nicht hoch genug ist, wenn zugleich der Brennstoff schwer verbrennlich und der Wind zu schwach ist, so wird zwar dicht über der Form die Verbrennung sehr lebhaft sein; aber in der Rast wird die Temperatur nicht mehr hoch genug steigen, um den Massen hier

die gehörige Vorbereitung zu geben; sie gelangen zu kalt ins Gestell, die Schlacken bleiben zähe und ein Ersticken des Ofens ist zu befürchten.

Ein ganz ähnlicher Uebelstand kann eintreten, wenn man dichtes Eisenerz verschmilzt, was von den Gasen nicht durchdrungen werden kann, oder auch Frischschlacken. Das Eisenerz wird dann in den oberen Theilen des Ofens vom Kohlenoxydgase nur sehr schwierig reducirt, weil es nur höchst unvollkommen mit dem Inneren der Erzstückchen in Berührung kommen kann. Die Reduction erfolgt dann größtentheils nur im Gestell, indem die geschmolzene Masse über den Brennstoff fließt, in Berührung mit der Kohle selbst; aber die Massen bleiben nicht lange genug bei der gehörigen Hitze mit der Kohle in Berührung um völlige Reduction des Eisens und völlige Scheidung der Schlacke zu gestatten. Man bezeichnet solche Erze wohl als schwer schmelzbare, doch sollte man sie eher schwer reducirbar nennen. Man beugt diesem Uebelstande dadurch wesentlich vor, daß man das dichte Erz vor dem Verschmelzen röstet, wodurch es locker und porös wird.

Meistens wird die Einstellung einer Hohofen-Campagne durch eine Erweiterung des Gestells in Folge der zerstörenden Wirkung der Schlacken veranlaßt. Um die Schmelzung dann noch fortzusetzen, müßte man die Kohlengichten gegen die Erzgichten noch bedeutend vermehren, wo es dann aber vortheilhafter ist den Ofen auszublasen nnd zu repariren. Wenn er gut gebaut ist, soll er mindestens zwei Jahre dauern. Bei Heizung mit Holzkohle dauert eine Campagne bisweilen 4, 5, ja 6 Jahr. Wenn der Ofen ausgeblasen ist, wird er völlig ausgeräumt und Gestell, Rast und Schachtsäule ganz abgerissen; nur die massive äußere Wand, die Rauhmauer, der Schachtmantel, bleibt stehen; nur selten ist er wesentlich beschädigt, so daß also gewöhnlich nach dem Neubau des Innern eine neue Campagne beginnen kann.

§ 822. Die eingeblasene kalte Luft absorbirt eine beträchtliche Menge Wärme im Gestelle, um die dort herrschende Temperatur anzunehmen. Unter fast ganz gleichen Umständen

würde diese Wärmeabsorption weniger bedeutend und die Temperatur im Gestell höher sein, wenn man statt der kalten Luft solche einströmen ließe, die vorher auf 200—300° erhitzt wäre. Substanzen, die bei einem Gebläse mit kalter Luft nur schwierig in gehörigen Fluß kämen, würden leicht bei einem Gebläse mit heißer Luft schmelzen; die schwer verbrennlichen Kohlen würden leicht verbrennen, weil die Brennbarkeit der Kohle mit der Temperatur zunimmt; so daß man mittelst des heißen Gebläses Erze verschmelzen kann, die sich sonst zu schwer schmelzbar zeigten und schweres dichtes Brennmaterial verwenden, was bei kaltem Gebläse zu schwer verbrannte.

Wenn man einen Ofen mit heißer Luft speist, worin ein Erz mit einem Brennstoff verschmolzen wird, die zusammen schon bei kaltem Gebläse ein gutes Resultat gaben, so zeigt sich, daß man die Menge des Brennmaterials beträchtlich verringern kann, ohne dem guten Gange des Ofens Eintrag zu thun. Es ist indessen nicht zu übersehn, daß bei Anwendung von heißer Luft statt der kalten, die im Ofen vorgehenden Processe sehr wesentliche Aenderungen erleiden. Die Kohle ist nicht nur in geringerem Verhältnisse zugegen, sondern sie verbrennt auch viel leichter. Da die eingeblasene Luftmenge der verbrannten Kohlenmenge proportional ist, so ist das Gewicht des Gases, welches bei heißem Gebläse durch den Schacht emporsteigt, im Verhältniß zum Gewichte des Erzes, geringer als bei kaltem Gebläse. Da wir die Temperatur im Gestell in beiden Fällen gleich setzen, so wird deshalb beim Gebläse mit heißer Luft der mittlere und obere Theil des Ofens kälter bleiben als beim Gebläse mit kalter Luft. Durch die erhöhte Verbrennlichkeit der Kohle wird sich der am höchsten erhitzte Raum in engere Grenzen zusammenziehen. Diese beiden Ursachen bedingen die Aenderungen der im Ofen statt findenden Vorgänge, ganz vorzüglich vor der Form, die auf die Beschaffenheit des erblasenen Roheisens von sehr wichtigem Einfluß sein können.

Natürlich erfordert die Erhitzung der kalten Luft, die erhitzt in den Ofen geblasen werden soll, einen gewissen Aufwand von Wärme. Wollte man die Luft mittelst eines besonderen

Feuers erhitzen, so würde dadurch die Ersparniß von Brennmaterial im Hohofen viel an Bedeutung verlieren. Man verwendet deshalb die Heizkraft der aus der Gicht entweichenden Gase, die sonst immer ganz unbenutzt verloren ging. Man baut hiezu entweder über der Gichtöffnung oder zur Seite derselben einen Ofen mit einem hohen Schornsteine, in diesem Ofen circulirt in Röhren aus Gußeisen die Gebläseluft. Die Gichtflamme breitet sich in diesem Ofen aus und erhitzt, bei guter Anordnung der Röhren im Ofen, die Gebläseluft auf 250—300°.

In den meisten Hütten, wo man das Gebläse mit heißer Luft eingeführt hat, hat man dadurch eine wesentliche Ersparniß an Brennstoff erlangt. Gleichzeitig ist man aber dabei auf unerwartete Schwierigkeiten gestoßen, so daß man endlich diese neue Einrichtung wieder aufgegeben hat. Der Gang des Ofens wurde dadurch zu unregelmäßig und die Beschaffenheit des Roheisens zu ungleich und ungewiß. Im Ganzen hat man aus diesen Gründen nur noch auf wenigen Hütten diese Einrichtung beibehalten.

§ 823. Die aus der Gicht entweichenden brennbaren Gase vermögen beim Verbrennen mehr Wärme zu entwickeln, als sich im Ofen selbst schon entwickelt hat, so daß also im Ofen selbst nur die Hälfte von der Wärme entwickelt wird, welche der Brennstoff im Ganzen liefern könnte.

Der Versuch hat nämlich ergeben, daß 1 Liter Kohlenstoffgas bei vollständiger Verbrennung 2 Liter Kohlensäuregas liefert und dabei 7858 Wärmeeinheiten entwickelt, d. h. es wird dabei die Temperatur des 7858fachen Gewichts von Wasser um 1 Grad erhöht. In 2 Litern Kohlenoxydgas haben wir 1 Liter Kohlenstoffgas anzunehmen, diese fordern 1 Liter Sauerstoffgas und bilden damit 2 Vol. Kohlensäuregas; bei dieser Verbindung von 2 Liter Kohlenoxydgas mit 1 Liter Sauerstoffgas werden 6260 Wärmeeinheiten entwickelt. Bei der Verwandlung von 1 Liter Kohlenstoffgas in 2 Liter Kohlenoxydgas werden also nur 1598 Wärmeeinheiten entwickelt oder nur 0,234 von der Totalmenge, die sich bei vollständiger Verbrennung der Kohle zu Kohlensäure entwickeln kann. Daraus läßt sich schließen, daß

die Kohlensäure bei ihrer Aufnahme von Kohle und der dadurch veranlaßten Bildung von Kohlenoxyd eine beträchtliche Menge von Wärme absorbiren muß, und man erklärt aus diesem Grunde die beträchtliche Abkühlung, welche im Ofen oberhalb des Gestelles statt hat. ½ Liter Kohlenstoffdampf giebt bei vollständiger Verbrennung 1 Liter Kohlensäure und entwickelt dabei 3929 Wärmeeinheiten; 1 Liter Kohlensäure verbindet sich mit ½ Liter Kohlenstoffdampf und giebt 2 Liter Kohlenoxydgas; welche bei ihrer vollständigen Verbrennung und Umwandlung in 2 Liter Kohlensäuregas 6260 Wärmeeinheiten entwickeln. Bei diesen Verbrennungen hat 1 Liter Kohlenstoffdampf nacheinander geliefert eine totale Wärmemenge von: 3929 + 6260 = 10189 Wärmeeinheiten. Wenn man den Liter Kohlendampf aber direkt vollständig verbrannt und in Kohlensäure verwandelt hätte, so würden nur 7858 W. E. entwickelt sein. Bei der Umwandlung von 1 Liter Kohlensäure in 2 Liter Kohlenoxdgas muß also eine Absorption von 10189 — 7858 = 2331 W. E. statt finden, die sich wieder entwickeln, wenn das Kohlenoxydgas zu Kohlensäure verbrennt.

Die von ½ Liter Kohlenstoffdampf bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure im Gestell entwickelte Wärme entspricht also 3929 Einheiten. In der Rast verbindet sich der gebildete Liter Kohlensäure mit ½ Liter Kohlenstoffdampf, wodurch 2331 W. E. latent werden. Wenn wir die sehr schwachen Wärmeeffecte vernachlässigen, die während der Reduction des Erzes durch die brennbaren Gase eintreten, so giebt es im Hohofen keine andere Wärmequelle. Die von den brennbaren Gasen bei ihrer Verbrennung an der Gichtöffnung entwickelten 6260 W. E., also fast doppelt so viel als im Hohofen wirklich benutzt wurde, gehen rein verloren.

Man hat in der neuesten Zeit diesen ungeheuren Wärmeverlust zu benutzen versucht. So benutzte man diese Wärme, um die Gebläseluft zu erhitzen; auch zum vorläufigen Rösten der Erze ist sie angewandt. Jetzt verwendet man sie zur Heizung der Dampfkessel für die Maschine des Gebläses; die Gichtgase liefern völlig hinreichende Wärme, um der Maschine die noth-

wendige Treibkraft zu ertheilen. In einigen Hütten ist man noch weiter gegangen: man hat die Gase einige Meter unterhalb der Gicht aufgefangen und sie durch eine Röhrenleitung in Reverberiröfen geleitet, wo man sie in einer passenden Menge von Luft verbrennt. Man erhielt dadurch einen Hitzgrad, der für viele Arbeiten völlig hinreicht, vorzüglich für die Verwandlung des Roheisens in Stabeisen.

§ 824. Wenn das Roheisen direkt aus dem Hohofen zum Gießen verwendet werden soll, so muß es graues feinkörniges Roheisen sein, das nur wenig Graphitblättchen enthält, weil es sonst porös werden würde. Manche Gußwaaren, wie z. B. die zum Blechwalzen dienenden Cylinder müssen an ihrer Oberfläche sehr hart sein. Für solche Sachen wählt man den Guß in Schaalen (moulage en coquille). Dazu dient eine Form aus dickem Gußeisen, in welche man das flüssige Metall gewöhnlich an der Unterseite gelangen läßt. Das Metall wird auf diese Weise plötzlich abgekühlt durch die dicke Form aus einem guten Wärmeleiter; es geht in der Nähe der Formwand in weißes Roheisen über, wodurch es eine sehr harte Oberfläche erhält. Im Innern bleibt das Eisen aber graues Roheisen und behält die nöthige Geschmeidigkeit, um den Cylinder nicht spröde werden zu lassen.

§ 825. Ein großer Theil des Gußeisens wird zum Guß an besondere Gießereien abgegeben, die in der Nähe großer Städte angelegt sind, um rasch bestellte Gußwaaren liefern zu können. Bisweilen bedarf man zum Guße sehr großer Stücke mehr Eisen auf einmal, als man auf einmal im Eisenkasten des Hohofens sammeln kann. In allen diesen Fällen ist man zum Gusse aus der zweiten Schmelzung genöthigt. Zu sehr kleinen Gußwaaren, wie z. B. für die kleinen berliner Luxusgegenstände, begnügt man sich mit der Tiegelgießerei, d. h. man schmilzt das zum Guß bestimmte Roheisen nur in großen Thontiegeln, die in einem Schmiedefeuer oder in einem Windofen erhitzt werden. Für größere Gegenstände bedient man sich entweder einer Art von Schachtöfen, der sogenannten Cupolöfen oder der Flammöfen.

Der Cupolofen besteht aus dem Schacht A (Fig. 469), der aus feuerfesten Backsteinen gebaut wird, von 3—4 Meter Höhe, der von außen durch gußeiserne Platten zusammengehalten wird. Zwischen der Mauerung und dem eisernen Mantel befindet sich eine Lage von Sand oder von zerstoßenen Schmiedeschlacken, abcd. Auf der Grundmauerung des Ofens ruht eine gußeiserne Platte ef, worauf sich erst der Ofenschacht mit seinem Mantel erhebt. Auch die obere Fläche des Ofens wird von einer Platte CD aus Gußeisen bedeckt; in dieser befindet sich ein der Gichtöffnung entsprechendes Loch. Auf der unteren Platte ef liegen 2 oder 3 Lagen von feuerfesten Backsteinen, die mit sandigem Thon so belegt werden, daß dadurch eine gegen die Abflußrinne

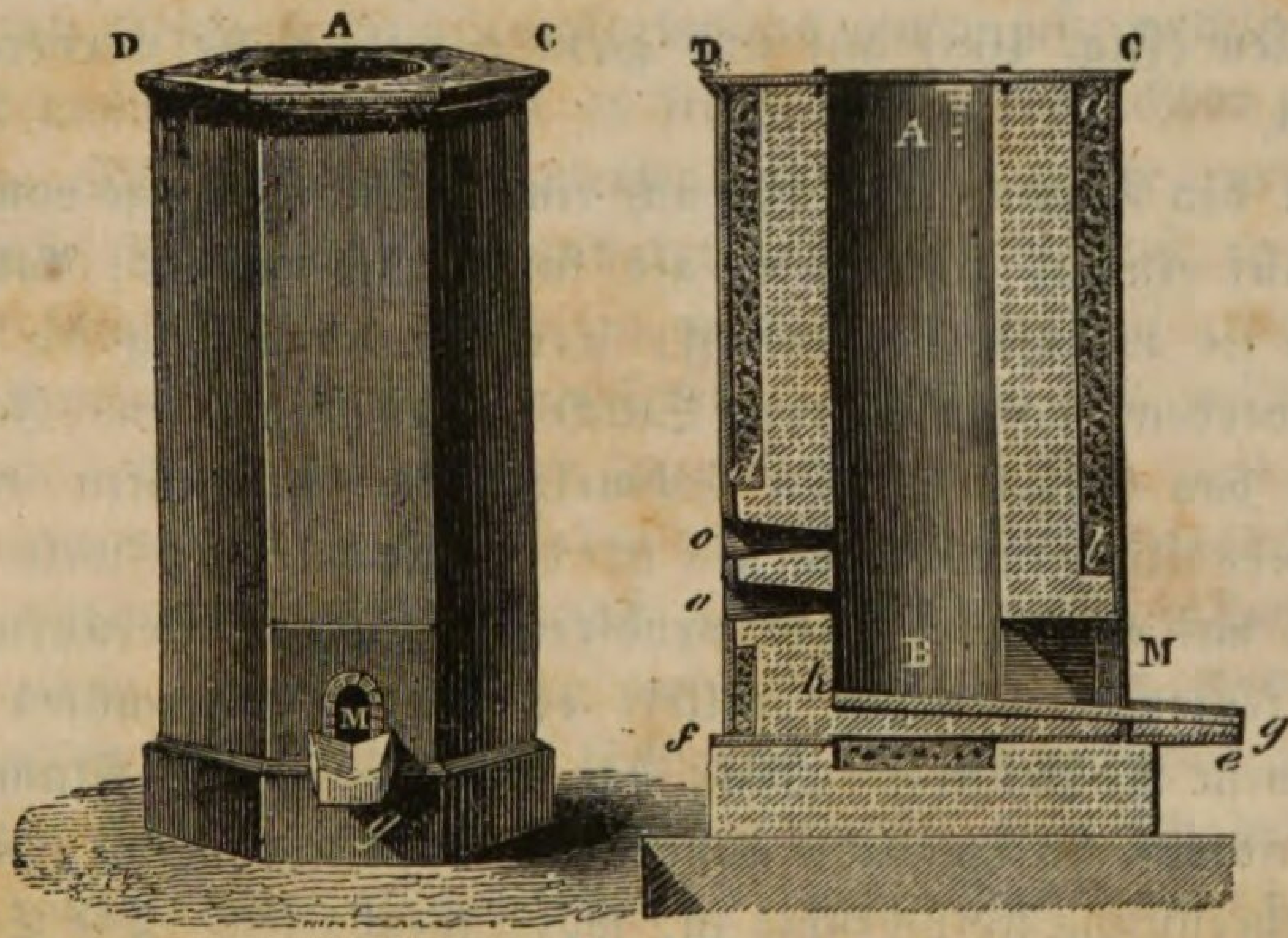


Fig. 469.

oder den sogenannten Abstich g schwach geneigte Ebene hg, die Heerdsohle, gebildet wird.

Der Cupolofen (cubilot) wird durch zwei Formen mittelst eines Gebläses mit Luft gespeist. Diese Formen liegen bisweilen über einander, wie es die Figur in o, o zeigt; manchmal liegen sie aber auch in einer Horizontalebene fast einander gegenüber.

Zuerst schüttet man glühende Holzkohlen in den Ofen, füllt ihn dann mit Cokes und giebt den nöthigen Wind. Wenn dann

die Verbrennung sehr lebhaft im Gange ist, so giebt man Roheisen und Kohlen in abwechselnden Gichten auf. Das geschmolzene Metall sammelt sich am Boden des Schachtes. Die Schmelzung muß möglichst rasch vor sich gehn, damit sich das Gußeisen nicht verändern kann, indem es vor der Form vorübergeht. Sobald der Cupolofen die gehörige Menge von flüssigem Metall enthält, schreitet man zum Guſſe. Für sehr große Gegenstände werden die Formen in Vertiefungen nahe beim Ofen angebracht und ein Masselgraben leitet das Gußeisen vom Abstich nach der Form. Bisweilen muß man sich sogar mehrerer Cupolöfen neben einander bedienen, um die zum Guſſe sehr großer Stücke nöthige Menge von Metall zu haben. Sind nur kleine Gegenstände zu gießen, so fängt man das aus dem Ofen fließende Metall in Gießkellen (Fig. 468) auf und gießt damit in die vorbereiteten Formen.

In den Flammöfen läßt sich eine größere Menge von Gußeisen auf einmal schmelzen, als in den Cupolöfen; dabei erfordern sie weniger Brennstoff; weshalb sie häufig da vorgezogen werden, wo sehr große Stücke gegossen werden. Indessen erleidet das Gußeisen beim Schmelzen in Flammöfen viel bedeutendere Umwandlungen als in den Cupolöfen, weil es, in ersteren mit einer viel mehr oxydirenden Luft in Berührung ist, als in letzteren, dadurch verliert es in den Flammöfen mehr von seinem Kohlenstoff. Man hat deshalb in den Flammöfen jeden anderen Luftzutritt, außer dem durch den Rost, welcher zur Verbrennung nothwendig ist, wohl abzuhalten. Die Schmelzung muß auch hier möglichst rasch von Statten gehn und das Gußeisen wird erst dann auf die Heerdsohle gebracht, wenn der Ofen in vollem Glühen ist.

Nicht alles Roheisen eignet sich zum Guß aus zweiter Schmelzung. Es muß dazu sehr kohlenreich sein; damit es noch etwas von seinem Kohlengehalte verlieren kann, ohne doch zu strengflüssig zu werden.

Die Verwandlung des Roheisens in Stabeisen. Das Frischen.

§ 826. Um das Roheisen in Stabeisen zu verwandeln, muß man es von seinem Gehalte an Kohlenstoff und Kiesel befreien. Man unterwirft es zu diesem Zwecke einem Orydationsprocesse, wodurch die Kohle als Kohlensäure und der Kiesel als Kieselsäure abgeschieden werden. Diese letztere bildet dann mit den anwesenden Basen, vorzüglich mit dem Eisenoryde, schmelzbare Silicate, die sich als Schlacken abscheiden. Das Roheisen enthält auch Schwefel und Phosphor in geringer Menge, die bei dieser Umwandlung abgeschieden werden müssen, weil sie auf die Beschaffenheit des Stabeisens einen sehr nachtheiligen Einfluß ausüben würden, ja es selbst ganz unbrauchbar machen könnten. Die Abscheidung dieser beiden Metalloïde verursacht sehr große Schwierigkeiten und beträchtlichen Verlust, weshalb man sie schon aus dem Roheisen möglichst fern hält. Aus den Erzen kann man den Schwefel durch Rösten fast vollständig entfernen. Stammt er aber von Brennstoff her, wie z. B. wenn man mit Cokes heizt, die aus schwefelkieshaltigen Steinkohlen gewonnen sind, so muß man bei der Beschickung des Erzes einen starken Zuschlag von Kalkstein geben, damit die stark basischen Schlacken den Schwefel als Schwefelcalcium zurückhalten können. Roheisen, was Schwefel oder Phosphor in irgend beträchtlicher Menge enthält, wird stets nur schlechtes Stabeisen liefern.

Diese Operation der Darstellung von Stabeisen aus Roheisen heißt die Frischarbeit (das Frischen oder Verfrischen, affinage).

Wenn das Roheisen eines Hohofens nur zum Frischen bestimmt ist, so leitet man die Schmelzung gewöhnlich so, daß man weißes Roheisen erhält, welches arm ist an Kohle. Man steigert zu diesem Zwecke die Erzgichten, und läßt das Gebläse unter verstärktem Drucke gehn, damit die Gichten rasch niedergehn. Freilich geht dies nur, wenn Erz und Brennstoff sehr

rein sind, denn ohne dieses würde man unreines Roheisen und aus diesem schlechtes Stabeisen gewinnen.

Wenn man Roheisen an der Luft stark erhitzt, so überzieht es sich an der Oberfläche mit Eisenoxyd, welches dann auf die inneren Schichten des Roheisens wirkt; nämlich der Kohlenstoff im Roheisen reducirt Eisenoxyd und entweicht als Kohlenoxydgas; ähnlich reducirend wirkt der Kiesel, der sich in Kieselsäure verwandelt, welche sich nun mit einem Theile des noch vorhandenen Eisenoxydes zu einem schmelzbaren Silicate verbindet und als Schlacke beseitigt wird. Die Zusammensetzung der Frischschlacke ist je nach der Menge des gebildeten Eisenoxydes wechselnd. Gewöhnlich nähert sie sich in ihrer Zusammensetzung der Formel $3FeO + SiO^3$. Wenn man ein basisches Silicat wie z. B. $6FeO + SiO^3$ in Berührung mit Roheisen erhitzt, so reducirt sich durch den Kohlenstoff des Roheisens eine Portion des Eisenoxydes und das Silicat nähert sich mehr und mehr der Formel $3FeO + SiO^3$. Das Roheisen wirkt selbst auf dies letzte Silicat, aber schwieriger und erst in höherer Temperatur, auch weichen die dann gebildeten Silicate nicht wesentlich von der Formel: $3FeO + SiO^3$ ab. Grade auf dieser Wechselwirkung beruht das Frischverfahren. Die Kieselsäure der Schlacken wird aber nicht bloß vom Kiesel des Roheisens geliefert, oder von den der Oberfläche anhängenden Sandkörnern, die von der Gießform herrühren, sondern die Asche des Brennstoffs liefert sie großentheils, indem sich das Eisen während des Frischens stets damit in Berührung findet.

Es giebt zwei sehr verschiedene Frischmethoden:

1) das Frischen mit Holzkohle; im Frischfeuer oder Frischheerd;

2) das Frischen mit Steinkohle; im Puddelofen.

Das Frischen des Roheisens im Frischfeuer.

§ 827. Dieses Frischen findet auf einem kleinen viereckigen Heerde U (Fig. 470 und 471) statt, der aus Eisenplatten besteht, die mit Thon belegt sind. Die Tiefe dieses Heerdes be-

trägt 0,25 Meter; seine Breite 0,60—0,70^m. Der Wind strömt durch eine Form t zu, die etwa 1 Decimeter tief in den Heerd eindringt und so geneigt ist, daß ihre Achse die gegenüberliegende

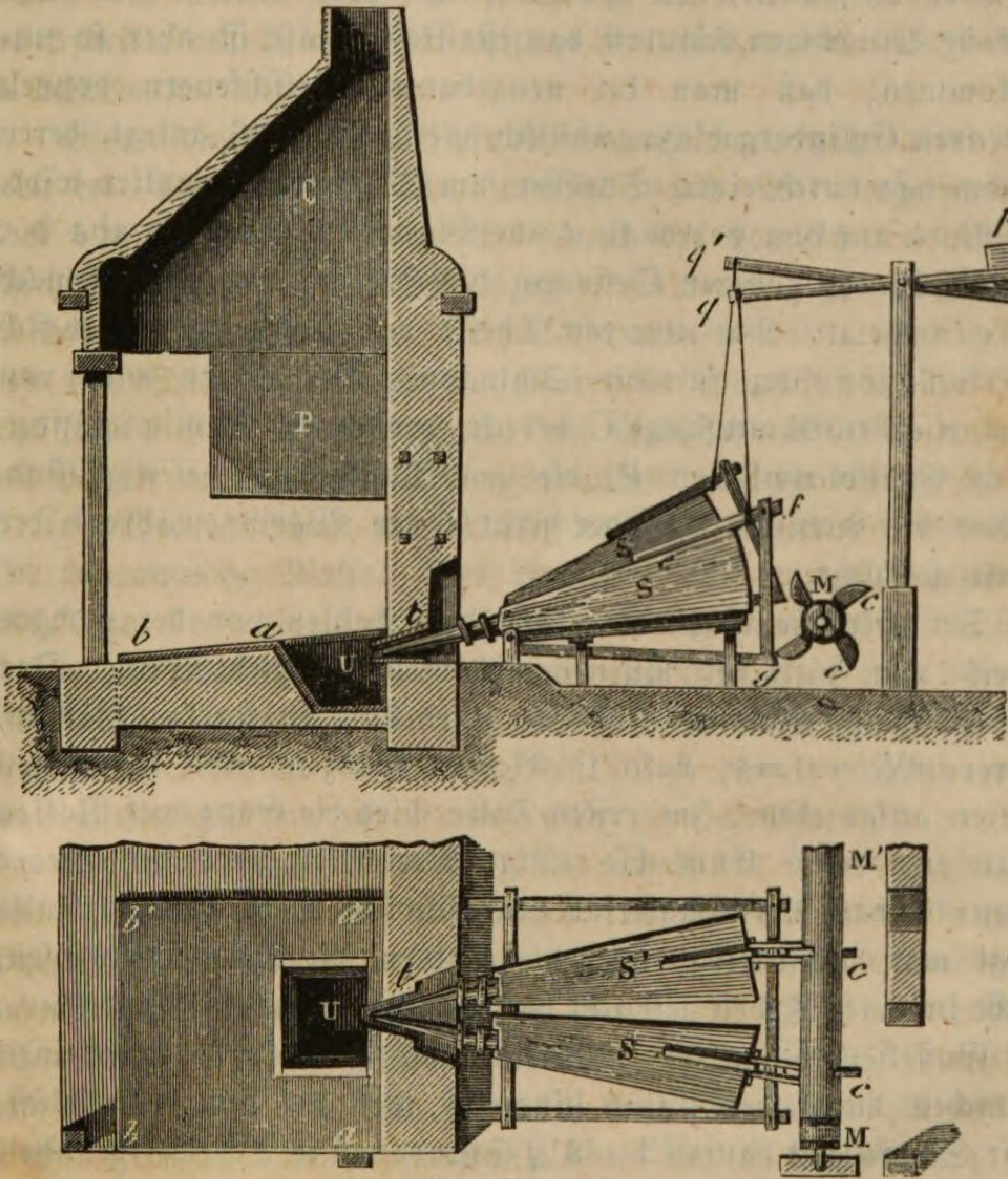


Fig. 470 und 471.

Heerdwand auf ihrer unteren Kante schneidet. Die kupferne oder irdene Form ist in Fig. 472 dargestellt. Gewöhnlich nimmt sie den Wind von zwei hölzernen Blasebälgen SS′ (Fig. 470 und 471) auf, die von einem Wasserrade in Bewegung gesetzt werden. Diese Bälge werden so angeordnet, daß sie einen ununterbrochenen Luftstrom geben: während der bewegliche

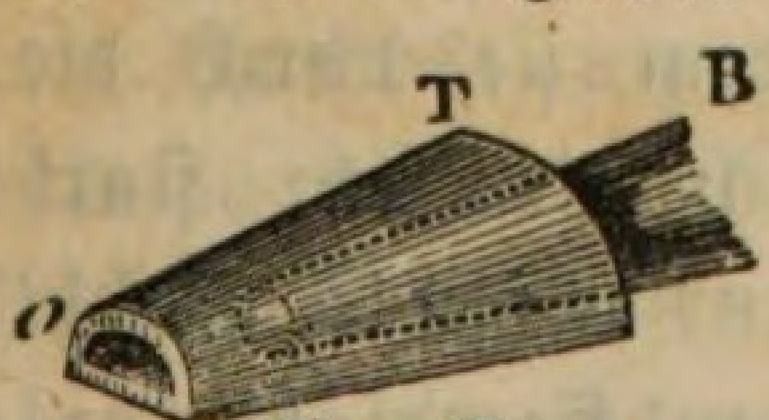


Fig. 472.

Kasten des einen niedergeht und seine Luft in den Heerd bläst, hebt sich der Kasten des anderen und saugt von außen Luft ein. Die Windmenge dieses Gebläses wird durch die Menge des Wassers regulirt, die man auf das Wasserrad fließen läßt. Dies in den obigen Figuren dargestellte Gebläse ist aber so unvollkommen, daß man bei neugebauten Frischfeuern doppelt wirkenden Cylindergebläse, ähnlich wie in Fig. 466 anlegt, deren Windmenge durch einen Schieber am Windrohr regulirt wird.

Vorn auf dem Heerde liegt eine Platte von Gußeisen aba'b', in der Höhe der oberen Oeffnung des Heerdes und schwach nach bb' zu geneigt. Am unteren Theile des Heerdes befindet sich eine Abflußöffnung für die Schlacken. Der Heerd wird von einem eisernen Rauchfange C bedeckt, der in ein Kamin mündet. Durch Eisenblechplatten P, die am Rauchfaage befestigt sind, werden die Arbeiter vor der strahlenden Wärme während der Arbeit geschützt.

Der Heerd enthält die glühenden Kohlen von der vorigen Arbeit; man füllt ihn mit neuen Kohlen und giebt Wind. Das zum Frischen bestimmte Roheisen wird bald in starken Gänzen, mehrere Meter lang, bald in kleinen Gänzen oder gegossenen Platten aufgegeben. Im ersten Falle wird die Ganz auf Rollen gelegt und deren Ende bis einige Decimeter über den Heerd mitten in das Brennmaterial vorgeschoben. Im zweiten Falle bringt man unmittelbar über die Kohlen, die Menge Roheisen, welche in einer Arbeit gefrischt werden soll, 100 bis 150 Kilogr.; das Gußeisen schmilzt, fällt auf die Heerdsohle in kleinen Tröpfchen durch den Wind hindurch, der auf der Form bläst. Diese Schmeizzeit dauert 3—3½ Stunde. Die Arbeiter benutzen die Hitze, welche die auf das Roheisen geschütteten Kohlen entwickeln, um das von der vorigen Arbeit stammende Stabeisen in Stäbe auszuschmieden. Die herabfallenden Tropfen von Roheisen oxydiren sich an ihrer Oberfläche, indem sie durch die eingeblasene Luft hindurchfallen; es bildet sich ein sehr stark basisches Silicat von Eisenoxyd, welches nun auf die Kohle des Roheisens wirkt. Wenn dieses sich auf der Heerdsohle gesammelt hat, so ist es schon von einer großen Menge Kohle

befreit, und dadurch viel schwerflüssiger geworden. Von Zeit zu Zeit läßt man die Schlacken durch das Ausflußloch abfließen; jedoch muß man stets so viel übrig lassen, daß der Entkohlungsproceß des Eisens durch sie fortgesetzt wird. Manchmal leitet der Arbeiter den Wind direkt auf das Roheisen, um die Oxydation zu befördern.

Wenn die theils gefrischte Eisenmasse dann zähe wird, so hebt der Arbeiter mit der Brechstange die Eisenmasse empor über den Brennstoff, der auf dem Boden des Heerdes aufgeschichtet wird. Der Wind bläst nun von unten gegen die Masse, die dadurch einer kräftigen Oxydation ausgesetzt ist. Man nennt dies das Gaaraufbrechen (avaler la coupe). Es werden jetzt frische Kohlen aufgegeben, das Gebläse verstärkt, und so das Metall noch einmal niedergeschmolzen. Wenn dies geschehen ist, so bildet das schon stark entkohlte Eisen auf dem Heerdboden eine schwammige Masse. Der Arbeiter sucht nun die einzelnen Stücke zu einer einzigen Masse zu vereinigen; Stücke, die ihm noch unvollkommen gefrischt scheinen, nähert er der Form. Wenn das Frischen endlich vollendet ist, so läßt man die Schlacken völlig abfließen; die Eisenmasse, die Luppe oder der Deul, wird dann herausgezogen und kommt unter den Hammer.

Der Heerd wird gereinigt. Ein Theil der letzten Schlacken, Gaarschlacken, bleibt auf dem Heerde; die übrigen läßt man zwar abfließen, aber man bewahrt sie auf zur nächsten Arbeit während das Roheisen schmilzt. Auch der Hammerschlag, der sich beim Schmieden der Luppe bildet, wird zugesetzt. Sollte die eiserne Heerdplatte noch zu heiß sein, so wird sie mit etwas kaltem Wasser gekühlt, was man mittelst eines kleinen Canals, der sich nach außen öffnet, zufließen läßt. Der Heerd wird dann für eine neue Arbeit vorgerichtet.

§ 828. Die nächste Verarbeitung erfährt die Luppe auf dem Ambos unter einem schweren Hammer (Fig. 473), wo sie bald in dieser, bald in jener Richtung gehämmert wird. Der Ambos **E** besteht fast immer aus Gußeisen, der Hammer ist aber oft von Schmiedeeisen und hat dann eine Bahn von Stahl. Der Kopf **P** des Hammers wiegt 300—600 Kilogr.; er ist auf

einem Stiel oa befestigt, der durch eiserne Reife verstärkt wird. Der Hammerstiel wird in einem Ringe von Gußeisen mittelst der zwei Zapfen o festgehalten, die dessen Umdrehungsachse

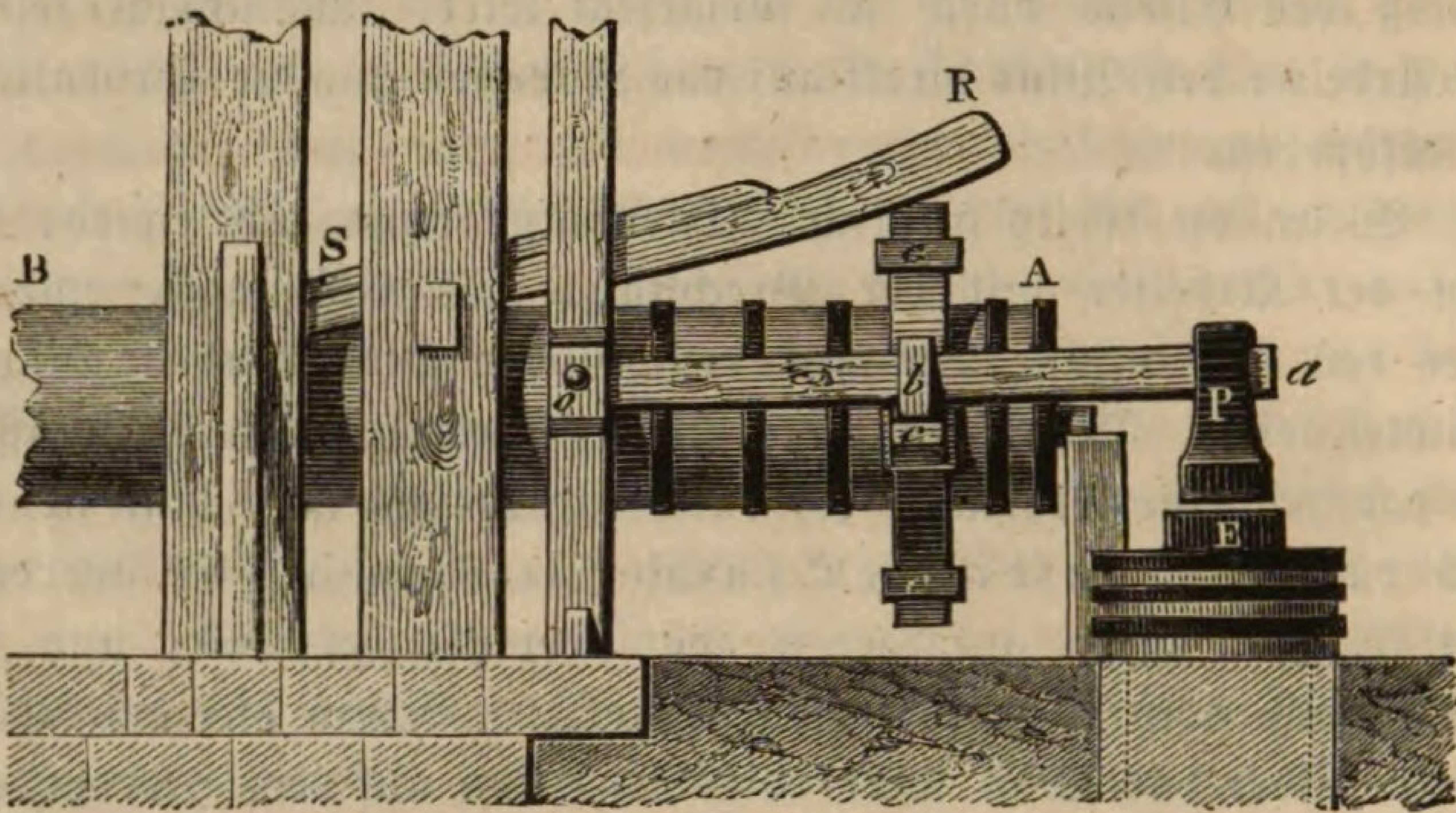


Fig. 473

bilden, und in starken Lagern von Gußeisen ruhen, die dann in senkrechten Säulen befestigt sind. Um dem Ambos eine recht feste Stellung zu geben, stellt man ihn auf einen großen Eichenklotz, der auf einem im Boden der Hütte festgerammten Grundpfahle ruht. Auf den Klotz legt man ein Stück Gußeisen, worin der Ambos mittelst eiserner Keile befestigt wird. Der Hammer wird von der Seite durch die Daumen oder Frösche cc der Wasserradswelle **A B** gehoben. Die Daumen heben den Hammer am Ansatzstücke b, dem Hammerhelm, der etwa $\frac{1}{3}$ der ganzen Länge des Hammerstiels von dem Kopfe entfernt ist. Der vom Welldaumen gehobene Hammer schlägt gegen ein Prellholz **SR**, den Reitel. Dieser beschleunigt den Fall des Hammers so sehr, daß er auf den Ambos schlägt, bevor der nächste Wellbaum sich so weit gedreht hat, daß er den Hammerhelm berührt. Der Hub des Hammers oder sein größter Abstand vom Ambos beträgt 0,60—070^{m}. Ein Hammer dieser Art heißt ein Aufwerfhammer (marteau à soulèvement).

§ 829. Die glühende Luppe wird auf den Ambos gebracht, während der Hammer auf einen Keil gestützt ist; dann wird dieser fortgenommen und das Wasserrad so in Bewegung ge-

setzt, daß der Hammer anfangs langsamer und erst allmählig mit beschleunigter Kraft wirkt. Die im schwammigen Metalle enthaltene sehr dünnflüssige Schlacke wird durch den Druck ausgepreßt und fließt ab, während die Metalltheilchen an einander geschweißt werden. Die Luppe wird dabei fortwährend gedreht, um nach allen Richtungen gehämmert zu werden. Sie wird so zu einem verlängerten vierseitigen Prisma geformt, was dann in 4—5 Stücken, Schirbel oder Kolben (lopins), zerschnitten wird; man setzt die Schneide einer Art Messers von Eisen auf die Luppe, während der Hammer auf den Rücken des Messers schlägt. Die Schirbel werden wieder auf den Heerd gebracht, wenn dieser für eine neue Arbeit hergerichtet ist. Man bedeckt sie mit Kohlen und wenn sie gehörig erhitzt sind, so schmiedet man sie nach einander zu Stäben aus.

§ 830. Hiezu dient manchmal ein Aufwerfhammer, meistens aber eine Art Schwanzhammer (marteau à bascule, martinet) (Fig. 474), der bei geringerem Hub viel schneller schlägt, als der Aufwerfhammer. Er wird am Schwanze C durch die

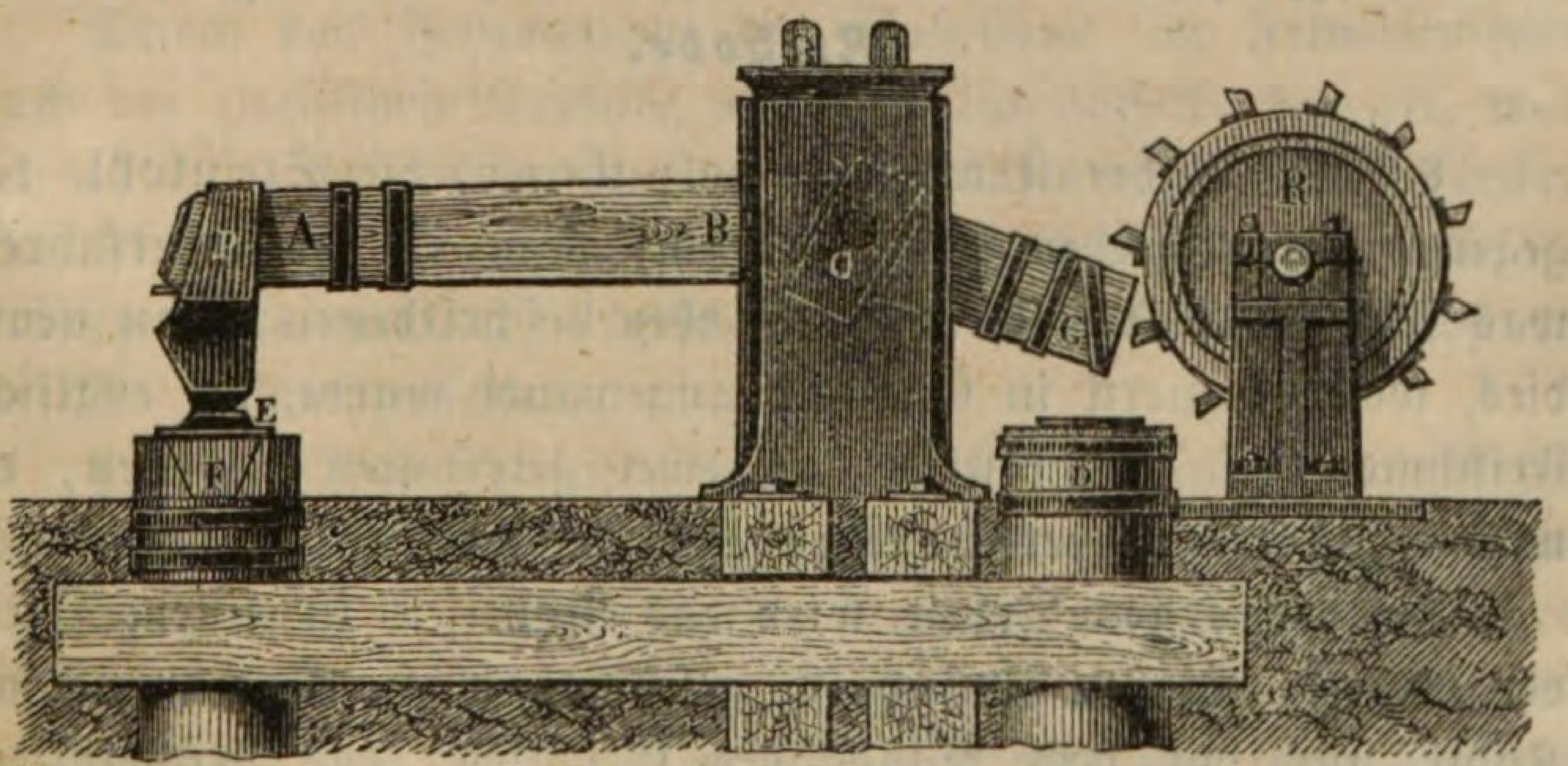


Fig. 474.

Daumen der Wasserradwelle R in Bewegung gesetzt. Seine Drehungsachse O liegt ⅓ der ganzen Stiellänge vom Schwanzende C entfernt. Die Daumen greifen von oben auf den oberen Rand des Schwanzes und bewirken durch dessen Niederdrücken die Hebung des Hammers. Zur Beschleunigung des Falles vom Hammer schlägt der Schwanz des Hammers gegen ein Stück

Eisen, welches auf einem Stück Holz D ruht, von dem jener heftig zurückgestoßen wird, so daß der Hammer noch grade vorher niederfällt, ehe der nächste Wellbaumen bis auf das Schwanzende niedergeht. Unter diesem Hammer werden dann die Schirbel für den Handel geformt.

Bei diesem Frischverfahren erhält man aus 100 Th. Roheisen 72—76 Th. Stabeisen. Das Eisen fällt immer sehr gut aus, wenn das Roheisen nicht sehr unrein ist, weil das Metall nach allen Richtungen geschmiedet und geschweißt ist. Selbst Roheisen von sehr mittelmäßiger Qualität liefert auf diese Weise gutes Stabeisen, nur ist dabei dann der Abfall bedeutender.

§ 831. Man hat sich auch wohl der heißen Luft beim Frischfeuer bedient. Die Luft durchlief dann, bevor sie zur Form gelangte, eine Reihe von Röhren, die sich schlangenförmig gewunden über dem Heerde und in dem darin befindlichen Rauchfange ausbreiteten.

Das Frischen mit Steinkohle nach der englischen Methode.

§ 832. Ueberall wo das Holz theuer, die Steinkohle dagegen billig zu stehen kommt, wählt man ein Frischverfahren, was sehr verschieden ist von dem eben beschriebenen; man nennt dies, weil es zuerst in England angewandt wurde, die englische Frischmethode. Es besteht aus zwei getrennten Arbeiten, die nach einander auf verschiedenen Heerden ausgeführt werden.

In der ersten Arbeit wird das Roheisen in einem Ofen, der dem Frischfeuer ähnlich ist, geschmolzen, in Berührung mit Kohle und vor dem Winde des Gebläses; das geschmolzene Metall läßt man in eine weite Rinne fließen, wo es Plattenform annimt. Dabei verliert das Roheisen seinen Kohlenstoff zum Theil, sein Silicium aber fast vollständig; so erhält man das Feinmetall, ein sehr sprödes mehr oder weniger blasiges, weißes Roheisen (fine-metal). Der hiezu dienende Heerd heißt ein Feineisenfeuer (feu de finerie).

Das Feinmetall kommt nun in einen Flammofen, wo es

bei sehr hoher Temperatur einem oxydirenden Luftstrome ausgesetzt wird. Der Kohlenstoff des Roheisens verbrennt zu Kohlensäure, gleichzeitig oxydirt sich das Eisen an seiner Oberfläche und es bildet sich magnetisches Oxyd-Oxydul. Dies Oxyd verbindet sich mit der vom Silicium des Feinmetalls gebildeten Kieselsäure; wodurch eine Art Schlacke entsteht; diese überzieht die Bruchstücke des Metalls, worein das Feinmetall durch Einwirkung der Hitze zerfällt. Das Eisenoxyd der Schlacke wirkt nun auf den noch gebundenen Kohlenstoff des Metalls. Kohlenoxydgas entwickelt sich und verbrennt in kleinen blauen Flämmchen; man beschleunigt diese Verbrennung auch wohl durch Zusatz eisenreicher Schlacken. Wenn sich das Eisen vollständig gefrischt zeigt, so vereinigt der Arbeiter die auf der Sohle des Flammofens zerstreuten Eisenstücke zu Kugeln, die nacheinander unter einen schweren Hammer zum Zängen (cinglage) kommen, um zu Stäben ausgeschmiedet zu werden. Diese Arbeit im Flammofen ist das Puddeln (puddlage), und das so gefrischte Eisen heißt davon Puddeleisen.

Durch das Feinmachen des Roheisens im Feineisenfeuer nach der englischen Methode wird ziemlich dasselbe bewirkt, was sich in dem Frischfeuer durch das Gebläse während dem ersten Schmelzen des Roheisens bildet; das Feinmetall und das im Frischfeuer einmal niedergeschmolzene Metall haben nahe zu dieselbe Zusammensetzung.

§ 833. Das Feineisenfeuer besteht aus einem rechteckigen Heerde A (Fig. 475 und 476), dessen 4 Seitenwände von gußeisernen Kasten U gebildet werden, worin man beständig kaltes Wasser circuliren läßt, damit sie nicht schmelzen. Der Heerdboden besteht aus Sand. Der Wind strömt aus sechs Formen t, t, ein, die auf zwei Seiten münden. Die Formen sind von Gußeisen, sie haben doppelte Wände und werden ähnlich wie die Formen (Fig. 465) beim Hohofen eingerichtet. Um sie bei der hohen Hitze des Heerdes vor dem Schmelzen zu schützen, läßt man sie auch beständig von kaltem Wasser durchströmen. Dies Wasser liefern die oberen Kasten v, welche durch den Hahn r Zufluß erhalten. Ein Cylindergebläse, von einer Dampfmaschine

getrieben, versieht alle Formen mit Wind. Indessen wird die Luft aus dem Cylinder zuerst in eine Windkammer, Regulator, geleitet, der hier ein cylindrischer Behälter T ist. Von da führen

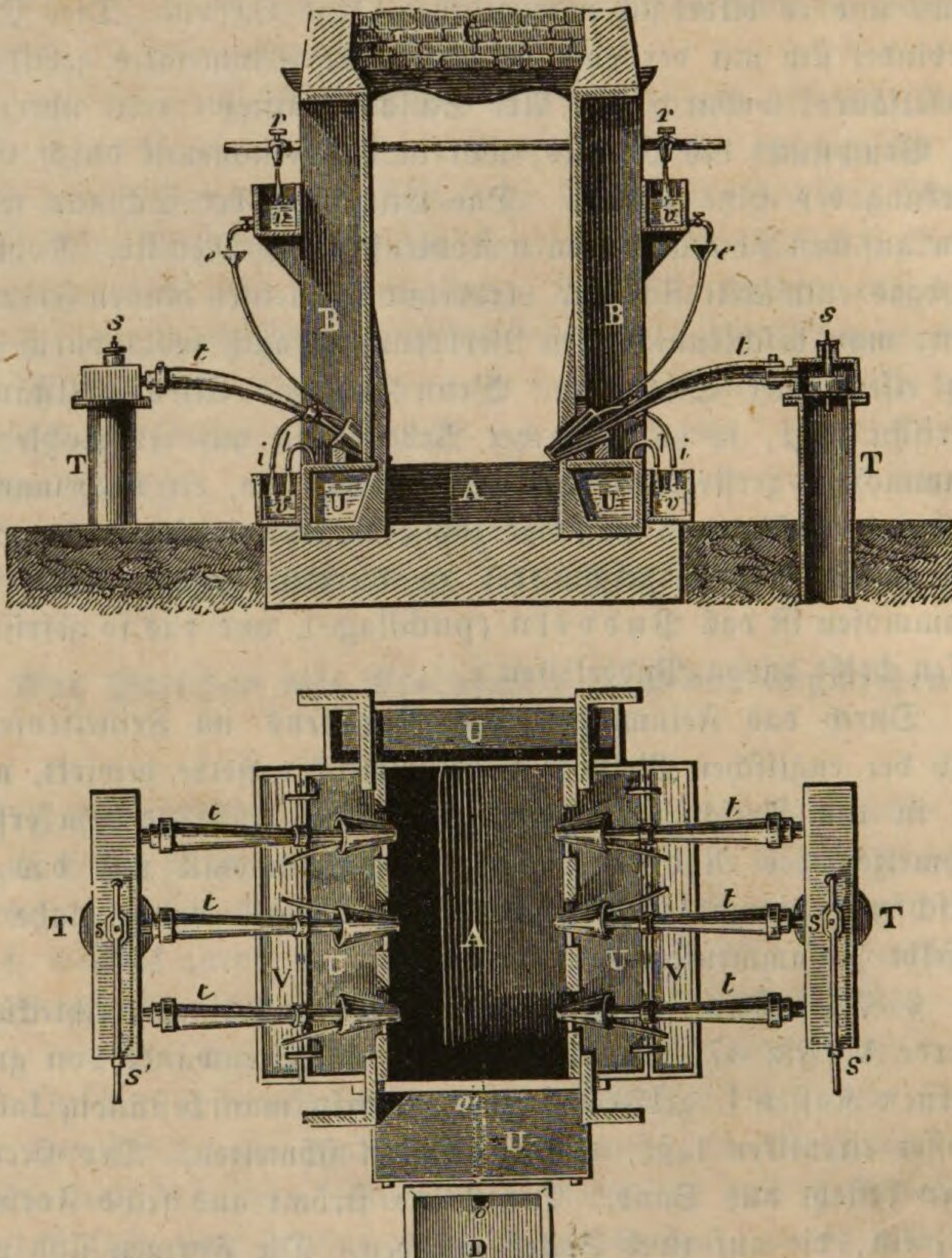


Fig. 475 und 476.

die mit Düsen verbundenen Windröhren t die Luft zu den Formen. Im Luftbehälter T befindet sich ein Schieber s, vermittelst dessen die Windmenge für das Feuer regulirt wird. Die Formen stechen so (d. h. sind so geneigt), daß ihre Achse die gegen-

überstehende Vertikalwand des Feuers ein wenig oberhalb ihrer unteren Kante trifft. Ueber dem Heerde ist ein Rauchfang C, der auf dem gußeisernen Gerüste B ruht, in dem sich mehrere Arbeitslöcher befinden. An der Vorderseite befindet sich in der Höhe der Sohle die Ausflußöffnung, der Abstich, o o′, um das geschmolzene Feinmetall in eine lange gußeiserne Rinne D abzulassen, wo es zu Platten geformt wird.

§ 834. Im Feineisenfeuer geht die Arbeit ununterbrochen fort. Sobald das Feinmetall von der vorigen Arbeit abgelassen ist, wird der Heerd gereinigt, die Schlacken völlig von den Wänden entfernt, worauf die noch glühenden Kohlen wieder eingeschüttet werden, die man mit der gehörigen Menge von Cokes bedeckt. Ueber diesem Brennstoff werden nun die Gänze von Roheisen von etwa 1 Meter Länge und 45—55 Kilogr. schwer aufgeschichtet. Man vertheilt dieselben gleichförmig über die Heerdfläche, gewöhnlich 1000—1200 Kilogr. Der Wind anfangs schwach, wird allmählig verstärkt. Bisweilen giebt man das Roheisen nicht auf einmal, sondern allmählig auf. Das geschmolzene Roheisen tröpfelt nun durch den Wind auf die Heerdsohle. Ein Theil des Eisens oxydirt sich; es bildet mit der Kohlenasche und der Kieselsäure, die durch Oxydation des im Roheisen enthaltenen Kiesels entstanden ist, eine Schlacke. Diese eisenreiche Schlacke wirkt entkohlend auf das von ihr eingehüllte Roheisen. Wenn das Gußeisen völlig im Feuer niedergegangen ist, so läßt man den Wind noch einige Zeit auf das flüssige Metall spielen. Das Aussehn und die Consistenz des Metalls geben zu erkennen, ob die Raffinirung hinlänglich vorgerückt ist. Metall und Schlacke werden dann mit eineinder auf den Abstich o o′ in die breite Rinne D abgelassen, wo sich dann das Metall unter der Schlacke ausbreitet. Sobald alles Metall abgelassen ist, überschüttet man die Masse in D mit kaltem Wasser, um das Feinmetall rasch abzukühlen, was dadurch sehr spröde wird. Die Schlacken werden abgelöst und zuletzt das Feinmetall mit dem Hammer in Stücke zerschlagen. Sein Bruch zeigt sich weißgrau. Die oberen Schichten sind blasig, die unteren

dichter, es ist jetzt fast gänzlich von Kiesel, doch nur theilweise von seinem Kohlenstoff befreit.

Roheisen von folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	3,0
Kiesel	4,5
Phosphor	0,2
Eisen	92,3
	100,0

lieferte ein Feinmetall, welches enthielt:

Kohlenstoff	1,7
Kiesel	0,5
Eisen	97,8
	100,0

Um 1000 Kilogr. Feineisen zu erhalten, verbraucht man gegen 1110 Kilogr. Roheisen und 0,6 Cubikmeter Cokes. Der Abgang beim Roheisen beträgt also ungefähr 10%.

§ 835. Der Puddelofen ist ein Flammofen, den Fig. 478 im Grundriß und Fig. 477 im Aufriß zeigt, während Fig. 479 eine perspektivische Ansicht des Ofens giebt. Die Sohle des Ofens liegt fast horizontal, nur am hintern Ende **B** senkt sie sich gegen die Abflußöffnung o für die Schlacken; sie bleibt während der Arbeit geschlossen.

Die Sohle ist vom Rost **F** durch eine 0,25 Meter hohe Feuerbrücke geschieden. Den nöthigen Zug erhält der Ofen durch einen 10—15 Meter hohen gemauerten Schornstein, der mit einer Klappe **R** versehen ist; die unten in der Hütte vermittelst einer Kette gestellt werden kann. Die Mauern des Flammofens bestehen aus einer einfachen Mauerung aus feuerfesten Backsteinen, die aber ringsum mit gußeisernen Platten bedeckt ist, welche durch Schraubenbolzen zusammengehalten werden. Der Ofen hat mehrere Thüren. Die Thüren **F** und **G** münden auf den Rost und dienen zur Heizung, sie werden durch Schieber geschlossen. Die Thüren **D** nnd **E** führen zur Sohle; während des Puddelns dient fast nur **D** als Arbeits-

Fig. 477 und 478.

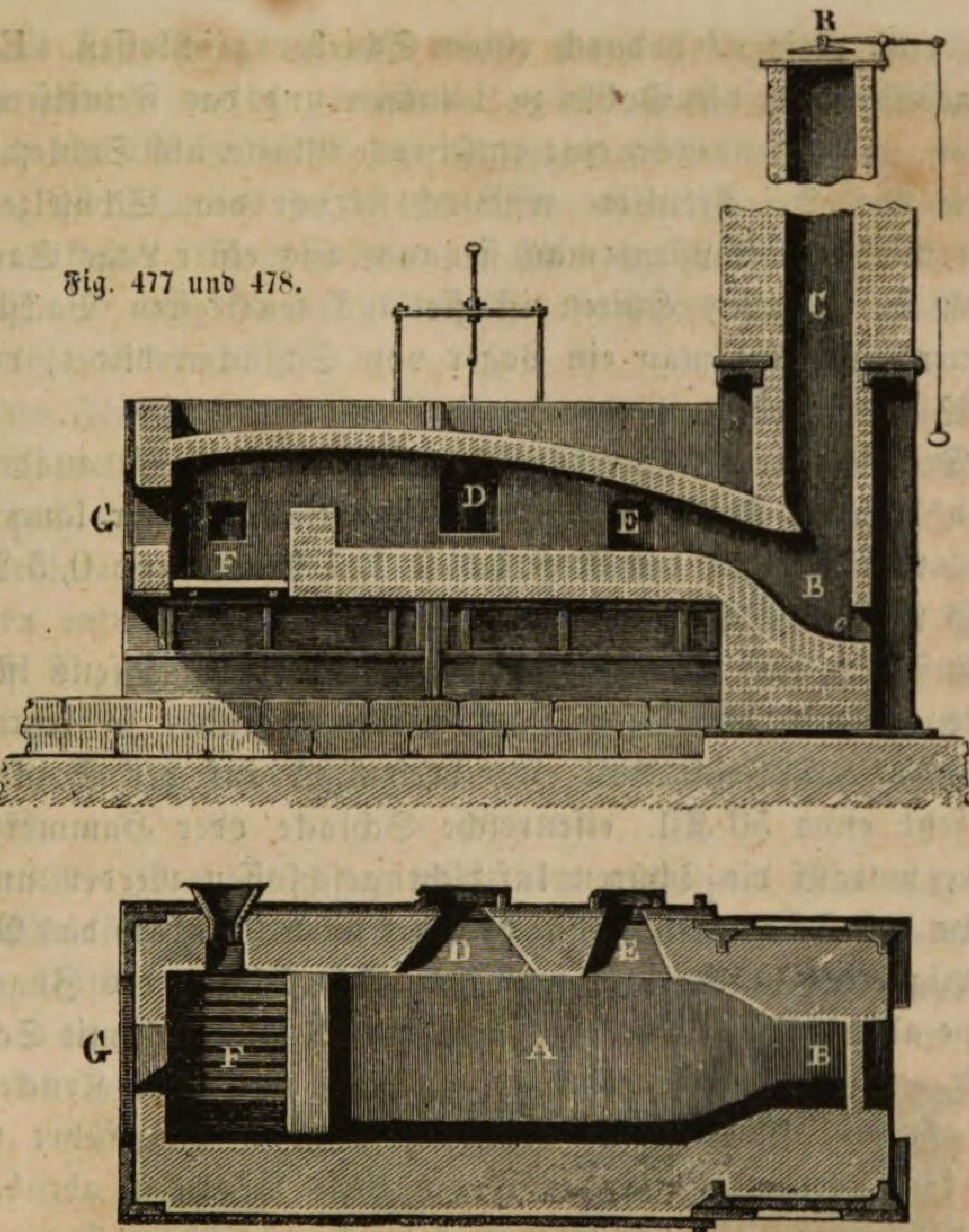
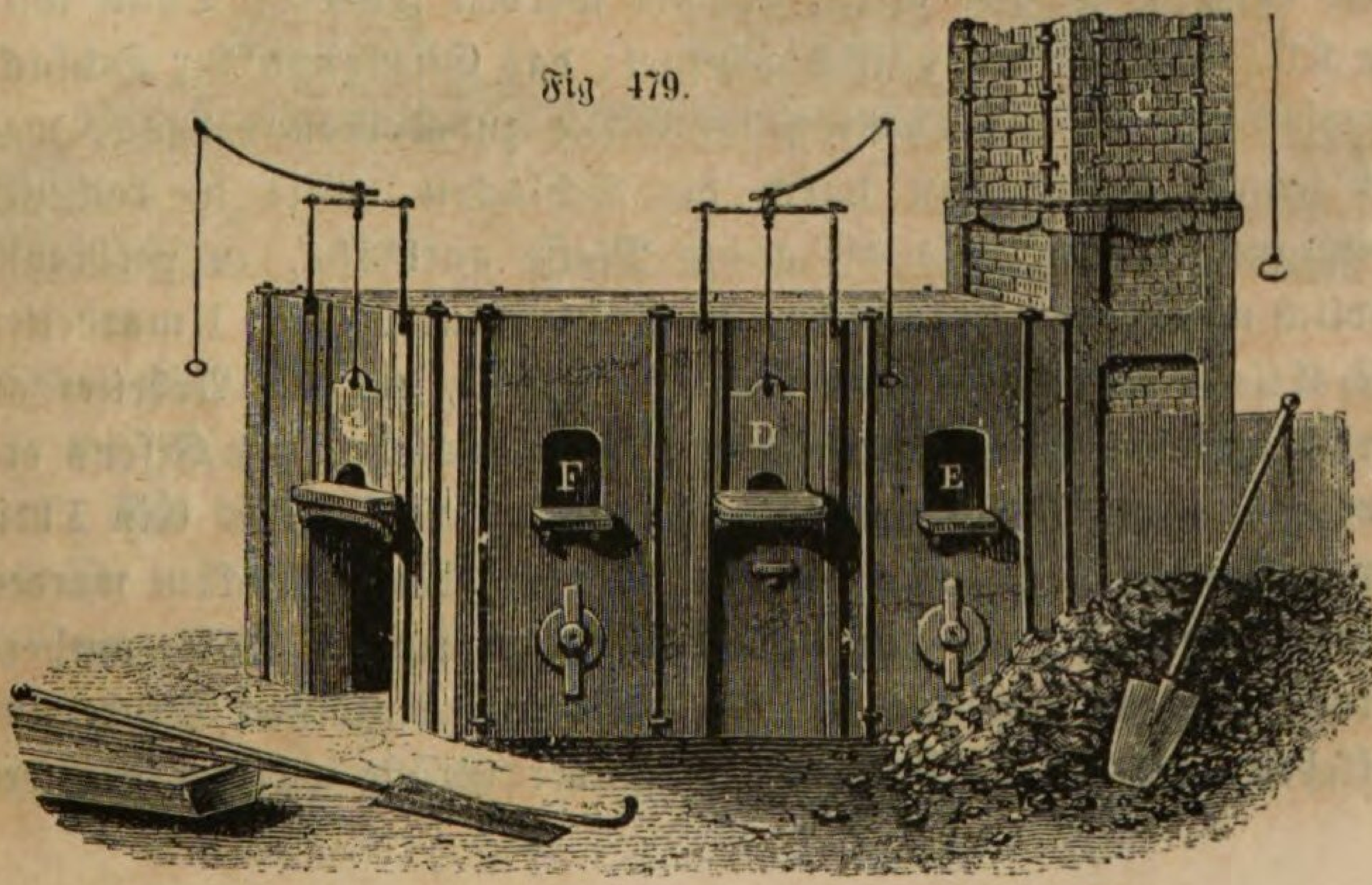


Fig 479.



thür; auch diese wird durch einen Schieber geschlossen. E wird nur geöffnet um die Sohle zu reinigen und das Feineisen aufzugeben. Oft dient nur eine gußeiserne Platte als Sohle, unter der die Luft frei circulirt, wodurch sie vor dem Schmelzen bewahrt wird; sonst pflegt man sie auch aus einer Lage Sand zu bilden; in manchen Hütten ist sie aus feuerfesten Backsteinen gemauert, worauf man ein Lager von Schlacken bildet, die bis zum Sintern erhitzt werden.

Der Rost eines gewöhnlichen Puddelofens ist quadratisch von 1, 1 Meter Seite. Die Sohle ist 1, 8—2 Meter lang; ihre größte Breite gegen den Rost zu ist 1, 1 Meter und 0, 5 Meter in der Nähe des Schornsteins.

§ 836. Das Verfahren beim Puddeln des Ofens ist folgendes: Wenn der Ofen stark hellroth glüht, so setzt man 200—250 Kil. Feinmetall ein, breitet es auf der Sohle aus und setzt etwa 50 Kil. eisenreiche Schlacke oder Hammerschlag hinzu, worauf die Thüren luftdicht geschlossen werden und die Klappe des Schornsteins ganz geöffnet wird. Sobald das Metall breiartig erweicht ist, läßt man zur Schwächung des Zuges die Klappe allmählig weiter herab, das Metall zeigt sich mit Schlacke bedeckt. Der Arbeiter rührt es beständig mit einer Krücke, die durch die möglichst wenig geöffnete Thür D eingeführt wird; man sucht den Zutritt von reiner Luft möglichst abzuhalten, weil dadurch zu viel Eisen oxydirt werden würde. Dann wird die Klappe R wieder völlig geöffnet; das Eisenoxyd der Schlacke oxydirt nun den Kohlenstoff im Eisen zu Kohlenoxydgas, was bei seinem Entweichen durch die Schlacken, diese in kochende Bewegung versetzt und die ganze Masse aufbläht, es verbrennt endlich mit blauen Flämmchen zu Kohlensäure. Das Umarbeiten des Eisens mit der Krücke wird fortgesetzt, bis der Arbeiter an der bröcklichen Beschaffenheit und am Aussehn des Eisens erkennt, daß das Frischen vollständig genug erfolgt ist. Ein Theil der Schlacken wird nun abgelassen, die Metallbrocken werden zusammengeballt; die rundliche Masse wird auf der Sohle umhergerollt, um an diesem Kern die zerstreuten einzelnen Stücke anzukleben, bis ein Ballen von passender Größe gebildet ist, der

gegen die Feuerbrücke gerollt wird, worauf sogleich ein neuer Ballen geformt wird; gewöhnlich erhält man so 4—6 Ballen, die nach der Reihe unter den Hammer gebracht werden.

In 24 Stunden wird der Ofen etwa 14—16mal gefüllt und verarbeitet. Vom Feinmetall hat man dabei 7—8 Procent Abgang und auf 100 Kil. Stabeisen werden ungefähr 100 Kil. Steinkohle verbraucht.

Das Feinmachen oder Weißmachen (mazéage) des Roheisens ist unumgänglich für das Frischen des im Hohofen mit Cokes aus unreinen Erzen oder mit schwefelkieshaltigem Brennstoff erblasenen Roheisens. Sehr reines Roheisen, was im Hohofen entweder mit Holzkohlen oder mit sehr reinen Cokes erblasen ist, braucht nicht erst weißgemacht zu werden, sondern kann direkt in den Puddelofen gebracht werden, wo dann das Puddeln freilich etwas länger dauert und der Abfall beträchtlicher ist.

§ 837. Der Stirnhammer, den man zum Hämmern der im Puddelofen gebildeten Ballen von Puddeleisen anwendet, ist in Fig. 480 dargestellt. Er besteht ganz aus Gußeisen und ist

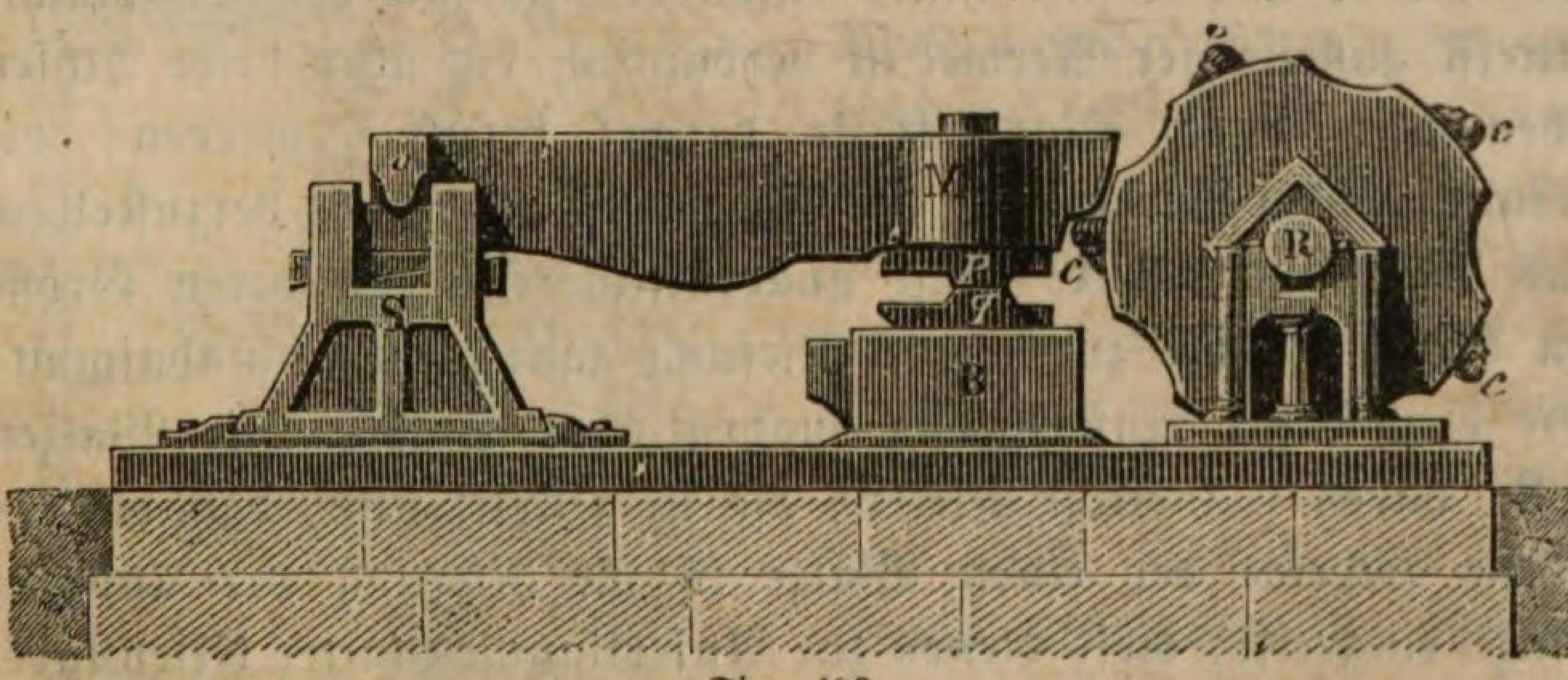


Fig. 480.

3000—6000 Kil. schwer. Die Achse o des Hammerstieles dreht sich auf Pfannen, die in das gußeiserne Gerüst S eingelassen sind. Die Bahn P des Hammers besteht aus gestähltem Eisen, und ist aus drei Theilen zusammengesetzt, die in den Hammerstiel eingekeilt sind. Die Figur zeigt die gewöhnliche Form der Bahn und des Ambos q. Der Hammer wird am Kopfe, an der Stirn, gehoben, und zwar durch die Daumen oder Frösche

c, c, an einer gußeisernen Scheibe, die auf dem horizontalen Wellbaume R befestigt ist, der entweder von einem Wasserrade oder von einer Dampfmaschine gedreht wird. Der Hub des Hammers schwankt zwischen 0,4—0,6 Meter; er thut 75—100 Schläge in der Minute.

§ 838. Ein Walzwerk (train de laminoir) (Fig. 481) besteht aus zwei Walzenpaaren; jedes aus zwei horizontalen übereinander liegenden Cylindern bestehend, die an ihrer Peripherie verschiedenartig gerieft sind, je nach der dem Stabeisen zu gebenden Form. Die Achsen zweier übereinander liegenden Walzen müssen genau in derselben Vertikalebene liegen; sie drehen sich mit gleicher Geschwindigkeit aber in entgegengesetzter Richtung. Der untere Cylinder A wird direkt von der Maschine gedreht, auf deren Achse er befestigt ist. Der obere Cylinder A′ wird aber vom unteren A mittelst des Zahnrades c, c′ mit bewegt, aber natürlich in entgegengesetztem Sinne. Die Cylinder werden von gußeisernen Pfeilern h h in bronzenen Lagern getragen; ihre Entfernung von einander wird durch Stellschrauben a regulirt. Die Cylinder A und B sind unter einander und mit der Hauptachse mittelst gußeiserner Aermel m verbunden, die über beide Achsen gehen und durch Vorsteckkeile darauf befestigt werden; die Trennung oder Verbindung der Walzen ist also leicht herzustellen. Das Walzenpaar A A′ zeigt quadratische Riefen, deren Größe von der ersten bis zur letzten Riefung ganz allmählig abnimmt; diese dienen zur Anfertigung quadratischer Stäbe. Die Walzen B, B′ haben rechteckige Riefen, die so gestellt sind, daß die erhabene Scheibe der einen Walze in die Riefung der anderen Walze eingreift; diese dienen zur Anfertigung platter Eisenstäbe.

Damit sich die Walzen während der Arbeit nicht zu sehr erhitzen, läßt man einen feinen Wasserstrahl auf sie herabfließen vermittelst der Röhren t, die vom Kanal J J′ gespeist werden.

Das zum Ausziehn des Puddeleisens dienende Walzwerk besteht aus einem Paar Präparirwalzen (cylindres dégrossisseurs), die Riefen von ovalem Querschnitt haben und aus einem Paar Stabeisenwalzen (cylindres finisseurs), ähnlich den Walzen B B′, die platte Eisenstäbe liefern. Die erste Riefung der

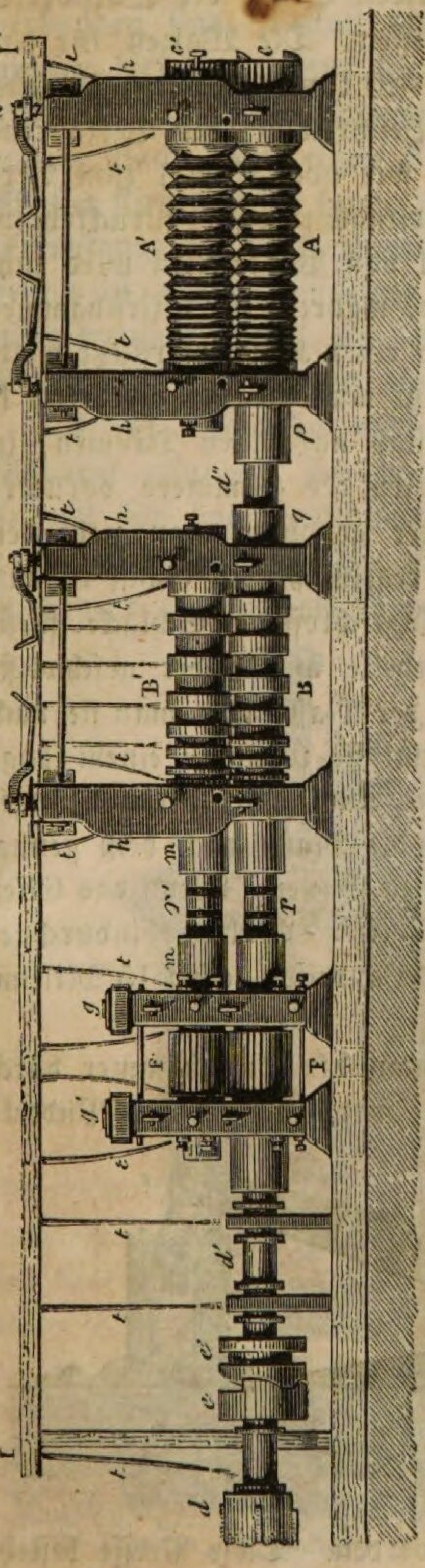


Fig. 481.

Präparirwalz hat etwa 15 Centimeter Tiefe.

Die Arbeiter bringen die weißglühenden Eisenstäbe mit starken Zangen herbei; um den Stab leicht zwischen die Walzen bringen zu können, befindet sich in der Höhe, wo beide Cylinder an einander grenzen, eine Platte von Gußeisen oder Schwarzblech vor den Walzen; auf diese stützt der Arbeiter den Stab, der zwischen eine Riefung geschoben werden soll. Auf der anderen Seite der Walzen befindet sich in gleicher Höhe eine zweite Platte, die am Rande so ausgeschnitten ist, daß die Riefen der unteren Walzen sich frei darin bewegen können. Diese Platte fängt den Stab auf, wenn er aus den Walzen herauskommt, und verhindert auch, daß sich der Stab auf die untere Walze aufrollt. Ein Arbeiter faßt den Stab sogleich mit einer Zange, und reicht ihn über die obere Walze, wo ihn der erste Arbeiter wieder annimmt und in die zweite nächste kleinere Riefung bringt. Diese Arbeit wird dadurch erleichtert, daß der Stab dabei auf Haken gestützt wird, die an Ketten aufgehängt sind, welche letztere sich

auf horizontalen Eisenstangen zu beiden Seiten des Walzwerks, deren Achse parallel, verschieben lassen. Die Walzen für das Puddeleisen machen gewöhnlich 30—40 Umläufe in der Minute.

§ 839. Nach dieser genauen Beschreibung des Verfahrens beim Ausrecken des Eisens müssen wir noch einmal zum Verfahren beim Puddeln, dem Puddlingsprocesse, zurückkehren. Die aus dem Ofen gezogene Kugel von Puddeleisen wird zum Ambos geschleift und darauf gehoben, während der Stirnhammer bei höchstem Hub in der Luft durch einen Keil unterstützt wird. Um ihn in Bewegung zu setzen, setzt man die Daumenwelle R in Drehung und stützt einen Eisenstab auf einen Daumen, in dem Augenblicke wo er an der Stirn des Hammers vorübergehen will. So wird der Hammer gehoben; man zieht den Keil zurück, worauf der Hammer regelmäßig in Gang kommt. Die vom schwammigen Metall eingeschlossene Schlacke fließt reichlich aus, während die Metalltheile aneinander geschweißt werden. Unter gehörigem Wenden der Masse läßt man sie nach allen Richtungen hämmern und formt sie zuletzt zu einem länglichen quadratischen Prisma. Da dies Ausschmieden kaum länger als eine Minute währt, so ist nun die Masse noch heiß genug, um sogleich in's Walzwerk kommen zu können. Wenn das Eisen dann durch die Präparir- und Stabeisen-Walzen hindurchgegangen ist, so bildet es platte Stäbe, Bandeisen, etwa 15 Millim. dick und 50—60 Millim. breit.

§ 840. In neuester Zeit hat man den Stirnhammer durch eine Charnierpresse (Fig. 482) ersetzt, worin die aus dem Puddelofen kommenden Ballen gepreßte werden. Diese Presse besteht

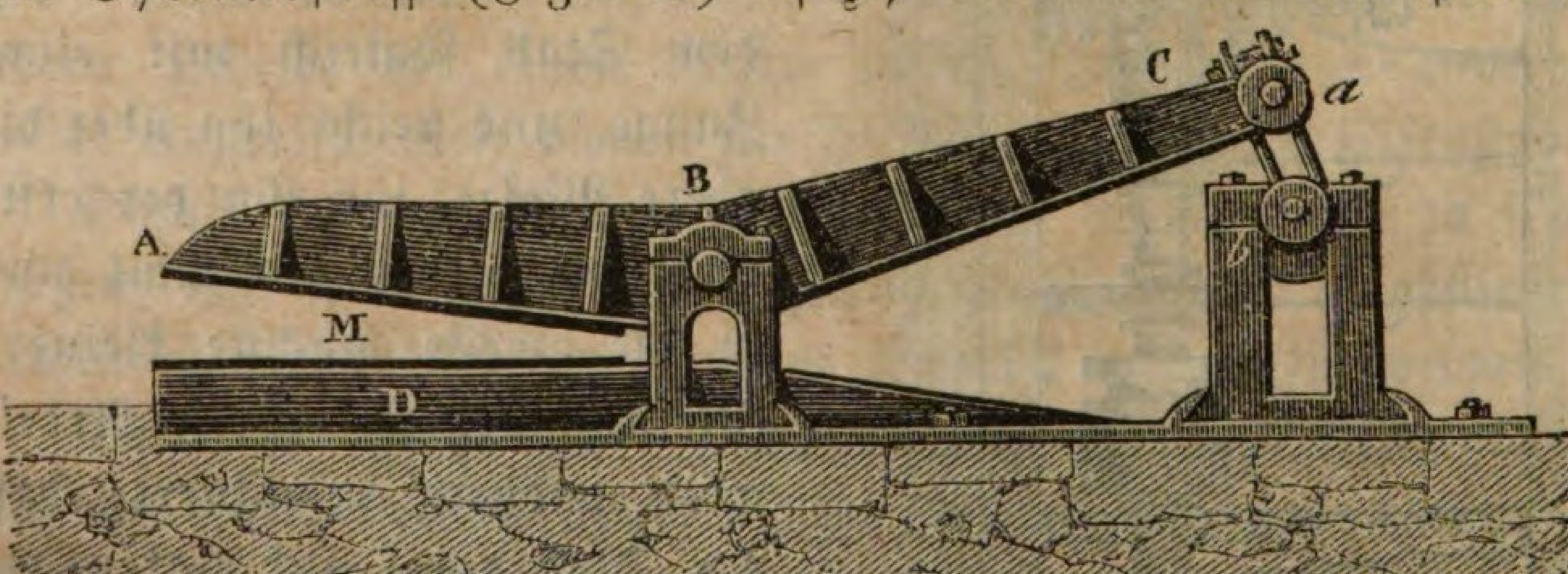
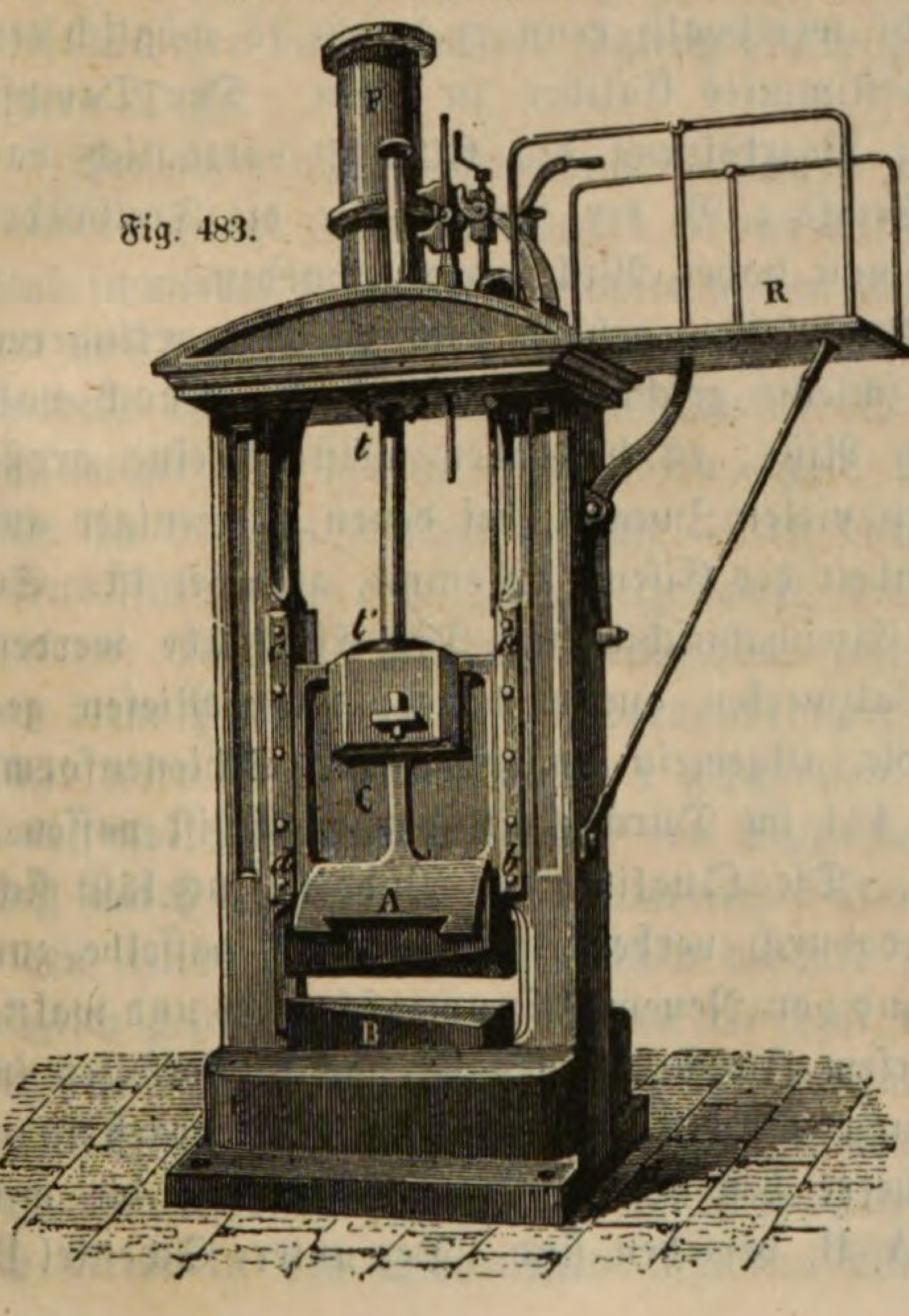


Fig. 482.

aus zwei Backen aus Gußeisen AB und D, die scheerenförmig verbunden sind; anstatt der Schneiden gewöhnlicher Scheeren greifen hier zwei ebene schwach gereifte Flächen auf einander, zwischen denen das schwammige Eisen stark gepreßt wird. Die untere Backe bildet einen Kasten von Gußeisen, durch den man Wasser fließen lassen kann. Die Oberbacke wird von einer eisernen Treibstange ab in Bewegung gesetzt, die auf einer Achse b befestigt ist, welche von einer Maschine gedreht wird. Die Presse giebt weniger Abfall als der Stirnhammer und liefert auch die Luppe rascher fertig für die Walze.

§ 841 Man hat endlich noch in den letzten Jahren einen Apparat erfunden, der noch vortheilhafter ist als die Presse, sowohl für das Ausschmieden der Luppe, als auch überhaupt zur Bearbeitung großer Stücke Eisen; nämlich den Stoßhammer oder Dampfhammer. Dieser Hammer besteht aus einem Stempel C (Fig. 483) aus Gußeisen, etwa 3000—5000 Kil. schwer, am Untertheile mit einer Bahn aus gehärtetem Stahl A; man giebt ihr die für die auszuführende Arbeit erforderliche Form. Der Stempel bewegt sich senkrecht in den eisernen Coulissen a b, c d, die an dem festen gußeisernem Gerüste angebracht sind. Der Stempel wird von der Eisenstange tt′ getragen, welche an den Kolben in der

Fig. 483.



Pumpe **P** befestigt ist, der auf der Plattform des eisernen Gehäuses angelegt ist. Der Ambos **B** steht unerschütterlich im Fuße des Gehäuses. Um den Stempel zu heben, läßt man gespannten Dampf unter Hochdruck in den Cylinder **P** unter den Kolben eintreten. Dieser steigt in die Höhe und mit ihm der Stempel **A**. Unterbricht man nun die Verbindung zwischen dem Cylinder **P** und dem Dampfkessel, während man gleichzeitig die Verbindung mit der Luft herstellt, so daß der Dampf entweicht, so fällt der Stempel durch seine Last auf den Ambos nieder. Diese Arbeit wird durch Schieber, ähnlich wie bei den Dampfmaschinen, sehr leicht von einem obenstehenden Arbeiter mit der Hand geleitet. Man kann mittelst dieses Apparats den Hub des Hammers beliebig höher oder niedriger, so wie seinen Gang schneller und langsamer machen, und den Hammer in einem genau bestimmten Abstande vom Ambos aufhalten. Dieser letzte Umstand ist sehr werthvoll, denn er macht es möglich den Stücken genau ein bestimmtes Caliber zu geben. Der Dampfhammer ist für die Bearbeitung des Eisens, vorzüglich das Schmieden großer Stücke z. B. der Achsen für die Treibräder großer Dampfschiffe von hoher Wichtigkeit geworden.

§ 842. Das Puddeleisen gehört stets zu den geringeren Eisensorten; es ist schlecht geschweißt, und deshalb noch voll kleiner Spalten und Risse; es hat aber meistens eine große Härte, wodurch es zu vielen Zwecken, bei denen es weniger auf die übrige Beschaffenheit des Eisens ankommt, geeignet ist. So dient es immer zu Eisenbahnschienen. Die Eisenstäbe werden dazu in Walzwerken ausgearbeitet, deren Riefen gerade für die allgemein angenommene Schienenform, die in Fig. 484 im Durchschnitt dargestellt ist passen.



Fig. 484.

§ 843. Die Qualität des Puddeleisens läßt sich wesentlich dadurch verbessern, daß man dasselbe zur Schweißhitze erhitzt und von Neuem zusammenschweißt und walzt. Man schneidet zu diesem Zwecke die Stäbe von Puddeleisen in Stücke von 0,2m Länge mittelst der in Fig. 485 dargestellten Scheere. Diese Scheere besteht aus zwei Schenkeln, die mit stählerner Schneide **A**, **B**, versehen sind. Der untere Schenkel **B**

steht fest, der obere A ist aber um eine horizontale Achse dreh-

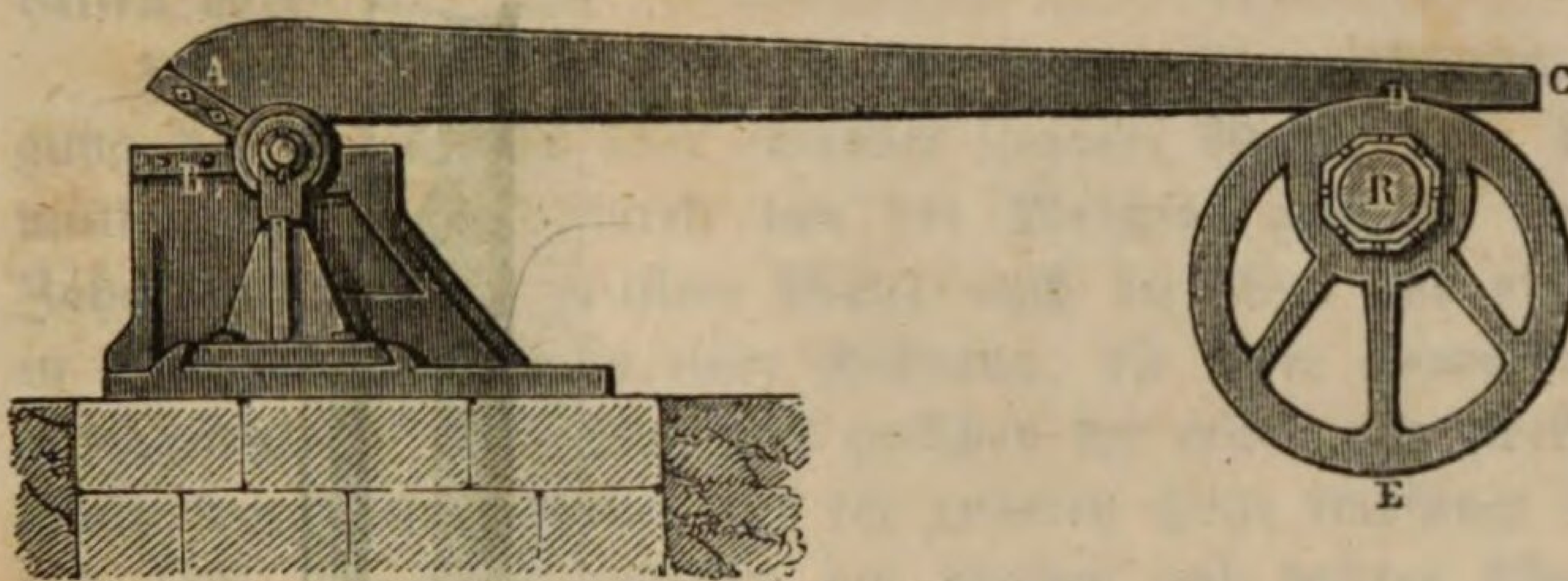


Fig. 485.

bar, die am unteren Schenkel befestigt ist; sie ist in einen langen eisernen Schwanz **AC** verlängert, der durch ein excentrisches Rad **DE** bewegt wird, dessen Drehungsachse R von einer Dampfmaschine oder von einem Wasserrade in Bewegung gesetzt wird. Diese Scheere durchschneidet sogleich Stäbe von mehreren Centimetern Dicke.

Von den abgeschnittenen Eisenstücken werden so viele auf einander gelegt zu einem Packet (trousse), daß sich daraus ein Stab schmieden läßt. Diese werden in den Schweißofen (Fig. 486 und 487.) gebracht, der sich vom Puddelofen dadurch unterscheidet, daß sein Heerd **A** im Verhältniß zum Rost **F** viel geräumiger ist, als im Puddelofen, weil hier die Temperatur nicht so hoch zu werden braucht. Von den beiden Thüren des Ofens führt die eine zum Heizraume, die andere o liegt am hinteren Ende des Ofens, unmittelbar unter dem Schornstein und dient zum Herein- und Herausbringen der Packete. Diese Thür wird durch den Schieber **r** geschlossen. Die in den Ofen eintretende Luft muß möglichst von Sauerstoff befreit sein, weil sonst durch Oxydation ein beträchtlicher Verlust an Eisen stattfinden würde. Die Thüren müssen deshalb soviel und so gut als möglich geschlossen bleiben, damit die Luft nur durch den Rost eintreten kann. Die Arbeitsthüre liegt deshalb unmittelbar unter dem Schornsteine, damit die bei der Oeffnung zutretende äußere Luft möglichst wenig zu dem erhitzten Eisen gelangt, sondern sich direkt in den Schornstein begiebt. Wenn die Packete ge-

hörig weißglühend und bis zur Schweißhitze erhitzt sind, so

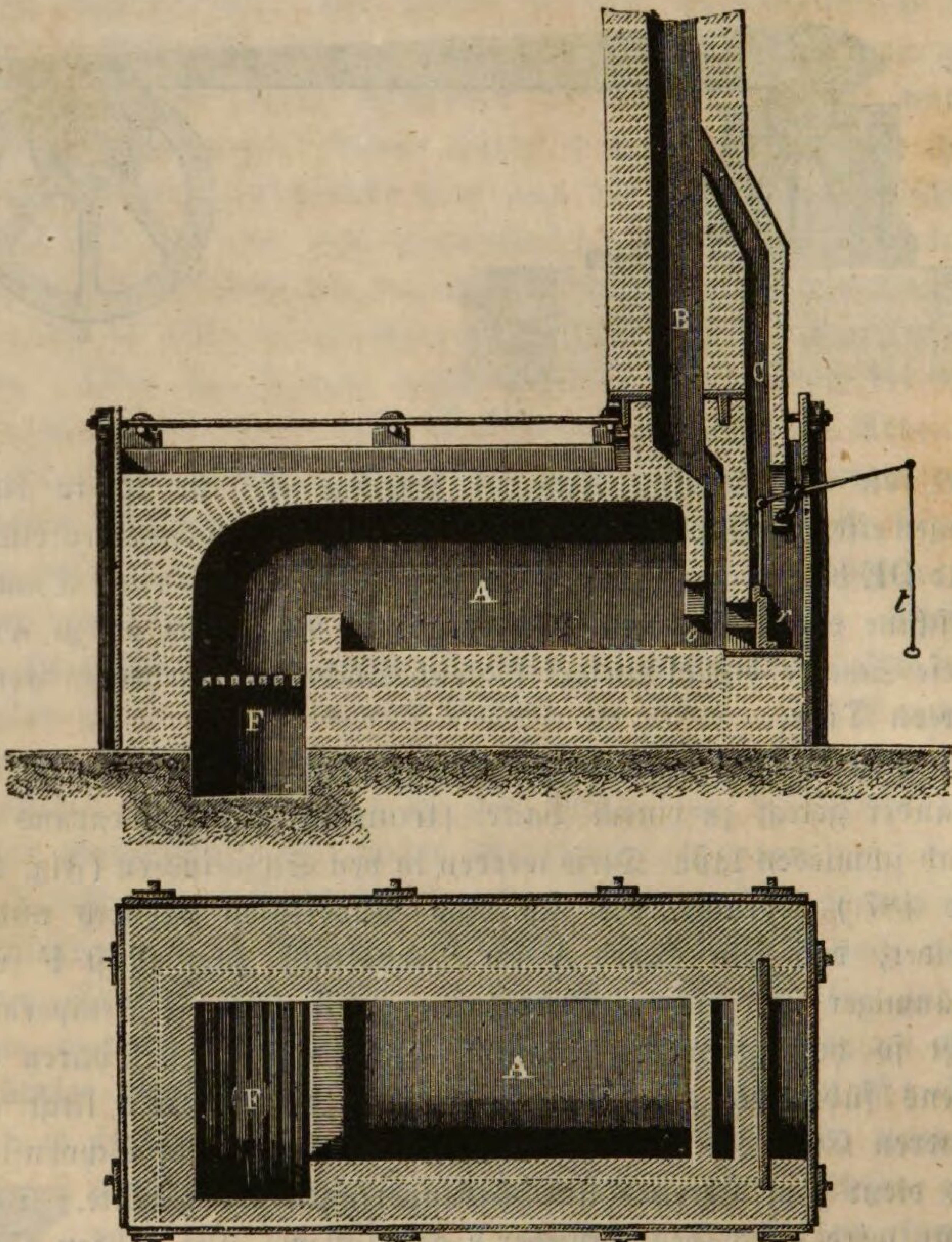


Fig. 486 und 487.

zieht man sie nach einander heraus und läßt sie durch die Präparirwalzen gehn. Diese Walzen müssen sorgfältiger gearbeitet sein, als die gewöhnlichen für das Puddeleisen; sie müssen genau ausgedreht sein, damit die Flächen glatt und die Kanten scharf ausgeprägt werden. Sie müssen sich sehr rasch drehen, vorzüglich die Walzen für kleine Stücke, weil es von großer Wichtigkeit ist, daß die Stäbe rasch durch die Walzen gehen, damit

sie sich nicht zu sehr abkühlen, bevor sie die verlangte Form erhalten haben.

§ 844. Für kleine Stücke wendet man meist zur Beschleunigung der Arbeit drei über einander liegende Walzen an. Die mittlere Walze wird direkt von der Maschine gedreht, durch Zahnräder setzt die mittlere Walze auch die obere und untere in Bewegung; jedoch in einer Richtung, die ihrer eignen entgegengesetzt ist. Der Stab geht zwischen der ersten und zweiten Walze durch, ein Arbeiter auf der anderen Seite empfängt ihn und läßt ihn gleich zwischen der zweiten und dritten Walze durchgehn. Die Walzen machen 150 — 200 Umläufe in der Minute.

§ 845. Es ist neuerlich der Versuch gemacht zum Puddeln des Roheisens das Gichtgas zu verwenden. Diese Gase wurden einige Meter unter der Gicht aufgefangen, und Röhren leiteten es von dort zum Puddelofen. Sobald der Ofen einmal hinlänglich erhitzt war, genügte der Schornstein um den gehörigen Zug zu geben. Die brennbaren Gasarten, deren Zutritt beliebig regulirt werden konnte, wurden mit der passenden Luftmenge verbrannt, wobei sich eine lange Flamme bildete, die sich im Ofen verbreitete. Die dadurch erlangte Hitze war genügend zum Puddeln des Eisens, aber die Arbeit war schwer zu leiten, der Abfall oft beträchtlicher, als beim Puddeln mit Steinkohlen, und die Qualität des erhaltenen Eisens war sehr unregelmäßig. Diese Uebelstände ließen auf das Puddeln mittelst der brennbaren Gichtgase verzichten, trotz der dabei statt findenden bedeutenden Ersparniß an Brennmaterial. Den besten Nutzeffect zieht man bis jetzt aus diesen Gasen noch, wenn man sie zum Heizen der Dampfkessel für die Maschinen benutzt. Indessen muß man dann allerdings noch eine Hülfsmaschine zur Heizung mit Steinkohlen bereit haben für den Fall, daß der Gang des Hohofens gestört würde; vorzüglich nöthig ist dies, wenn die Maschine das Gebläse treiben soll, dessen Kraft man beliebig verstärken können muß, wenn die Störung im Ofen verstärkten Wind verlangt.

Fabrikation von Schwarzblech und Weißblech.

§ 846. Unter Schwarzblech versteht man dünne Blätter von Stabeisen, die erhalten werden, indem rothglühende Eisenstäbe durch starken Druck, bald auf dem Ambos durch Hammerschläge, bald zwischen Blechwalzen ausgeplattet werden. Da die Platten nicht auf einmal sich ganz ausplatten lassen, so werden sie mehrmals abwechselnd erhitzt und gehämmert oder gewalzt.

Der zur Fabrikation des Schwarzblechs angewandte Hammer ist dem ähnlich, welchen man zum Ausschmieden des Eisens vom Frischfeuer gebraucht. Er wiegt 200 Kil. und hat etwa 0,6 Meter Hubhöhe; seine Bahn hat 0,35 Meter Länge und 0,02 M. Breite. Die Ambosplatte ist schwach gewölbt; ihre Breite beträgt 5—10 Centimeter.

Die Blechwalzen sind von zweierlei Art: ein Paar Präparirwalzen und ein Paar Schlichtwalzen, die sorgfältiger abgedreht sind als die ersten, so daß sie eine recht ebene Oberfläche darbieten. Die Fig. 488 stellt ein Blechwalzwerk dar. Der untere Cylinder **A** wird direkt von der Maschine in Bewegung gesetzt;

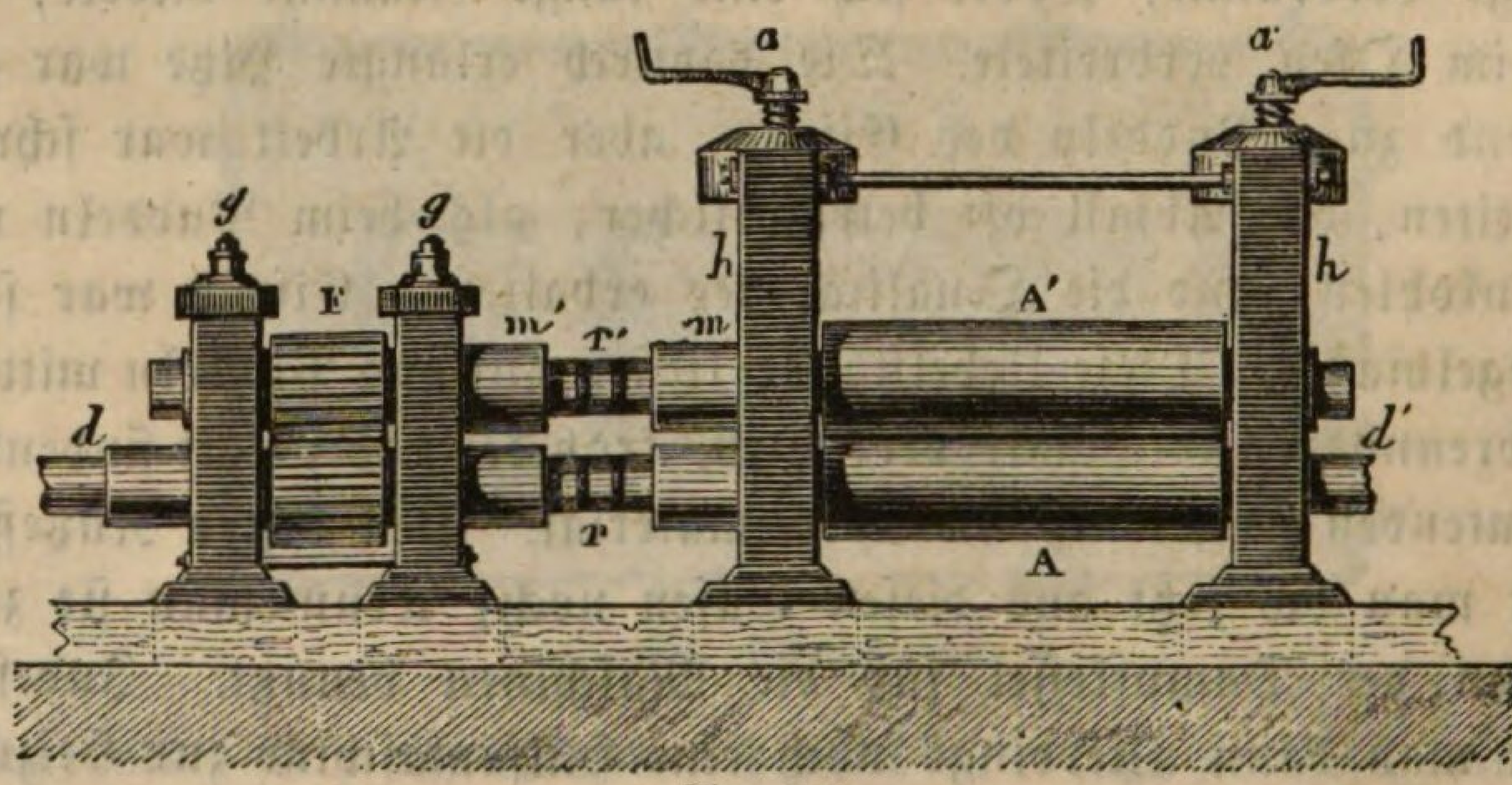


Fig. 488.

er ertheilt dem oberen **A'** mittelst der Zahnräder **F** eine gleich schnelle aber umgekehrt gerichtete Bewegung. Mittelst der Stellschrauben a, a' läßt sich der Abstand der beiden Cylinder reguliren.

Die Hammerwerke liefern zwar gute, sehr feste, aber meistens

sehr ungleiche Bleche, sie verschwinden stets mehr in Folge der Vervollkommnungen der Walzwerke.

Das zur Blechfabrikation angewandte Stabeisen muß weich und geschmeidig sein; zu den dünnen Blechen, die zur Weißblechfabrikation dienen, bedient man sich nur des mit Holzkohlen erhaltenen Stabeisens; dasselbe gilt für die dicksten Schwarzbleche, die eine bedeutende Festigkeit haben müssen, z. B. für Dampfkessel. Indessen wird auch aus Puddeleisen dickes Schwarzblech fabricirt, freilich eine schlechtere Sorte.

Das Stabeisen wird zuerst in platte Stäbe geformt, deren Dicke von der nöthigen Dicke und Länge des erzielten Blechs bedingt wird. Diese Stäbe werden mit der Scheere in Stücke, sogenannte Stürze (bidons), geschnitten, so lang wie das Sturzblech breit werden soll. So weit werden die Eisenstäbe gewöhnlich schon verarbeitet, wenn sie noch heiß aus den Stabeisenwalzen kommen. Die Stürze werden rasch in einem Flammofen zum vollen Rothglühen erhitzt, sie gehen dann durch die Präparirwalzen; sie werden in der Quere in die Walzen geschoben, d. h. die Länge der Stücke ist dann der Achse der Walzen parallel. So gehen die Stürze 3—4mal durch die Walzen, die mittelst der Schrauben a a′ (Fig. 488) jedesmal etwas enger gestellt werden. Man erhitzt die Platten dann in einem zweiten Ofen, der meistens an oder über dem ersten liegt und durch die Flamme geheizt wird, welche aus jenem entweicht. Mit möglichster Sorgfalt wird dabei der Zutritt von reiner Luft abgehalten, um die Platten vor Oxydation zu schützen; diese gehen nun heiß durch die Schlichtwalzen, in welchen sie bis zu der erforderlichen Dicke und Größe ausgewalzt werden. Die Bleche werden darauf mit hölzernen Hämmern abgeklopft, um sie von einem Ueberzuge von Oxyd zu befreien. Wenn das Blech zu Weißblech verarbeitet werden soll, so legt man die sehr dünnen Bleche in großer Zahl über einander; erhitzt sie zum Dunkelrothglühen und preßt sie dann unter einer hydraulischen Presse zwischen zwei ebenen Platten, wodurch sie eine völlig ebene Oberfläche erhalten. Die Ränder werden mit der Scheere glatt

geschnitten, worauf man die Blätter nach beliebiger Größe zuschneidet.

§ 847. Das Schwarzblech eignet sich durch seine Billigkeit und große Zähigkeit zu vielfacher Benutzung; indessen würde seine Anwendung sehr eingeschränkt bleiben, wenn man es nicht gegen die leichte Oxydirbarkeit an feuchter Luft zu schützen vermöchte. Dies erreicht man durch das Verzinnen. Die Fabrikation des Weißblechs oder des verzinnten Eisenblechs besteht in folgendem: die Schwarzbleche (Dünneisen) werden zuerst vollständig abgebeizt, um die Oberfläche von allem Oxyd zu befreien. Man taucht zu diesem Zwecke die Bleche in verdünnte Schwefelsäure, trägt sie dann in einen russenden Flammofen, wo sie zum Rothglühen erhitzt werden und nun zwischen zwei sehr glatten Walzen hindurchgehen. Sie bleiben dann 24 Stunden in einer gegohrnen sauren Flüssigkeit. Aus dieser essigsauren Flüssigkeit taucht man sie einige Augenblicke in ein sehr verdünntes Gemenge von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, darauf in reines Wasser, wonach sie mit Kleie trocken gerieben werden. Nun sind sie fertig zum Verzinnen.

In einem Ofen stehen nebeneinander mehrere rechteckige Kasten. Der erste Kasten A (Fig. 489) enthält geschmolzenes Talg, die Bleche bleiben 1½ Stunden darin, worauf sie 1½ Stunden in den Kasten B kommen, der geschmolzenes Zinn enthält. Man läßt sie nun auf einem eisernen Rost abtropfen. Um den Ueberschuß von Zinn, der am Blech hängen geblieben ist, zu entfernen, wird das Blech in den dritten Kasten C getaucht, der geschmolzenes unreines Zinn enthält. So wie sie herausgezogen sind, werden sie mit einem Pinsel rasch abgestrichen. So bleibt auf der Oberfläche kein anderes Zinn sitzen, als das was sich innig mit dem Eisen zu einer wahren Legirung verbunden hat. Jetzt kommt das Blech nochmals in ein Bad D von reinem Zinn, um es mit einem blanken Ueberzuge von reinem Zinn zu überziehen, endlich in den fünften Kasten E, der geschmolzenes Talg enthält. Das Zinn, was sich

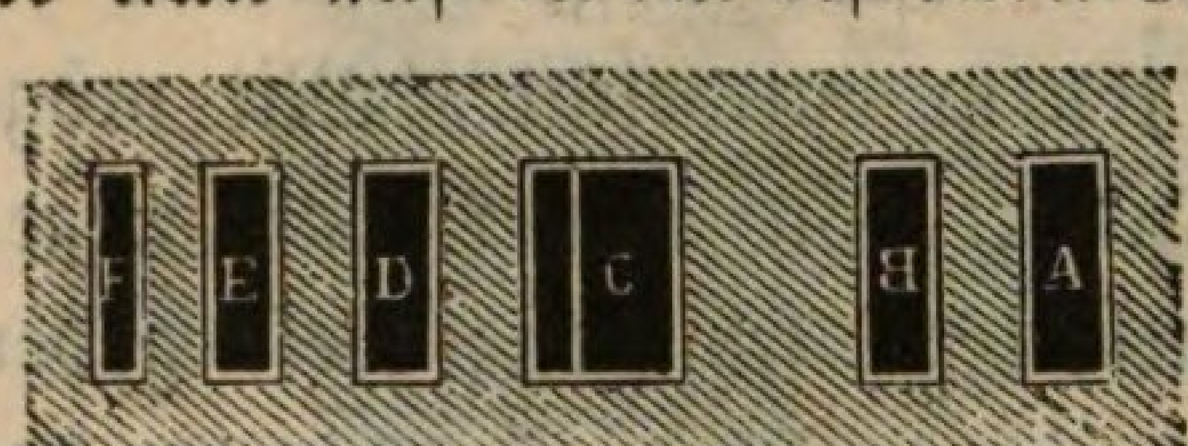


Fig. 489.

im Bade D etwa zu dick angesetzt hatte, schmilzt hier wieder ab und sammelt sich am unteren Rande des Bleches. Um diesen Rand zu entfernen, taucht man ihn einige Augenblicke in den sechsten Kasten F, dessen Boden nur ein paar Centimeter hoch mit geschmolzenem Zinn bedeckt ist.

§ 848. Das Zinn an der Oberfläche des Bleches hat zwar eine völlig glatte und spiegelnde Oberfläche; es besitzt aber im Innern eine krystallinische Textur, die gleich zum Vorschein kommt, wenn man die oberflächliche Schicht in einer Säure auflöst. Das Blech erhält dann ein schönes moiré, zu dessen Bildung man eine dem Königswasser ähnliche Mischung anwendet: nämlich:

2 Thl. Chlorwasserstoffsäure;
1 „ Salpetersäure;
3 „ Wasser.

Die Strahlen oder Streifen dieses Metallmohrs sind um so breiter, je langsamer das Zinn sich abgekühlt hat. Uebrigens läßt sich das Ansehn desselben beliebig ändern. Wenn man mit einem heißen Löthkolben über die Rückseite des Bleches fährt, so kommt das Zinn wieder zum Schmelzen, da es aber jetzt viel rascher erstarrt, als das erste Mal, so bildet sich mitten in den ersten breiten Streifen ein feinerer Moor. Diese angebeizten Weißbleche müssen sogleich mit durchsichtigem Firniß überzogen werden, der beliebig gefärbt werden kann; sonst verliert das Morié an der Luft rasch allen Glanz.

Fabrikation von Eisendraht, Drahtzieherei.

§ 849. Das zur Drahtfabrikation verwendete Eisen muß sehr zähe und geschmeidig sein. Man wählt dazu gewöhnlich das beste Eisen, was mit Holzkohlen gewonnen ist. Auch aus Stahl wird Draht gezogen. Die Vorrichtung für den Drahtzug ist sehr einfach: Man läßt die Eisenruthen nach einander durch mehrere Löcher hindurchgehen, die sich in einer Stahlplatte, dem Zieheisen, befinden. Die Löcher müssen völlig rund sein, ihr Durchmesser ist verschieden, und wird allmählig kleiner;

die Dicke des erhaltenen Drahtes ist dem Durchmesser des letzten Loches gleich, durch den der Draht ging.

Früher faßte man das Drahtende, welches in ein Drahtloch eingefädelt war, mit einer Kneifzange und zog es so gewaltsam durch das Loch. Die Kneifzange öffnete sich, wenn sie sich dem Zieheisen näherte, und schloß sich endlich wieder, indem sie den Draht packte und ihn auf ihrer rückgängigen Bewegung nach sich zog, sich wieder öffnete u. s. w. Diese abwechselnde Bewegung wurde von einer Maschine ertheilt. Man stellte so dicken Eisendrath dar, aber an den Stellen wo ihn die Zange faßte, verlor er seine runde Form.

Nach dem neueren Verfahren wird das für den Drahtzug bestimmte Eisen zuerst in runde Stäbchen von 8—10 Millim. Durchmesser verwandelt. Man nimmt dazu quadratische Eisenstäbe von 25—30^{mm} Seite, die aus dem gewöhnlichen Walzwerk kommen, und in Stücke von 0,6—1^{m} Länge zerschnitten werden; sie werden im Schweißofen zum Weißglühen erhitzt, worauf sie durch ein Walzwerk aus drei übereinanderliegenden Walzen gehen (§ 844), die 250 Drehungen in der Minute machen. Die erste Riefung der Walzen ist oval, die folgenden sind rund. Das Eisenstäbchen geht in weniger als einer Minute durch 10 Riefen. Aus dem Walzwerk kommt das Eisen als ein rundes Stäbchen von 8—10^{mm} Durchmesser und 9—10^{m} Länge.

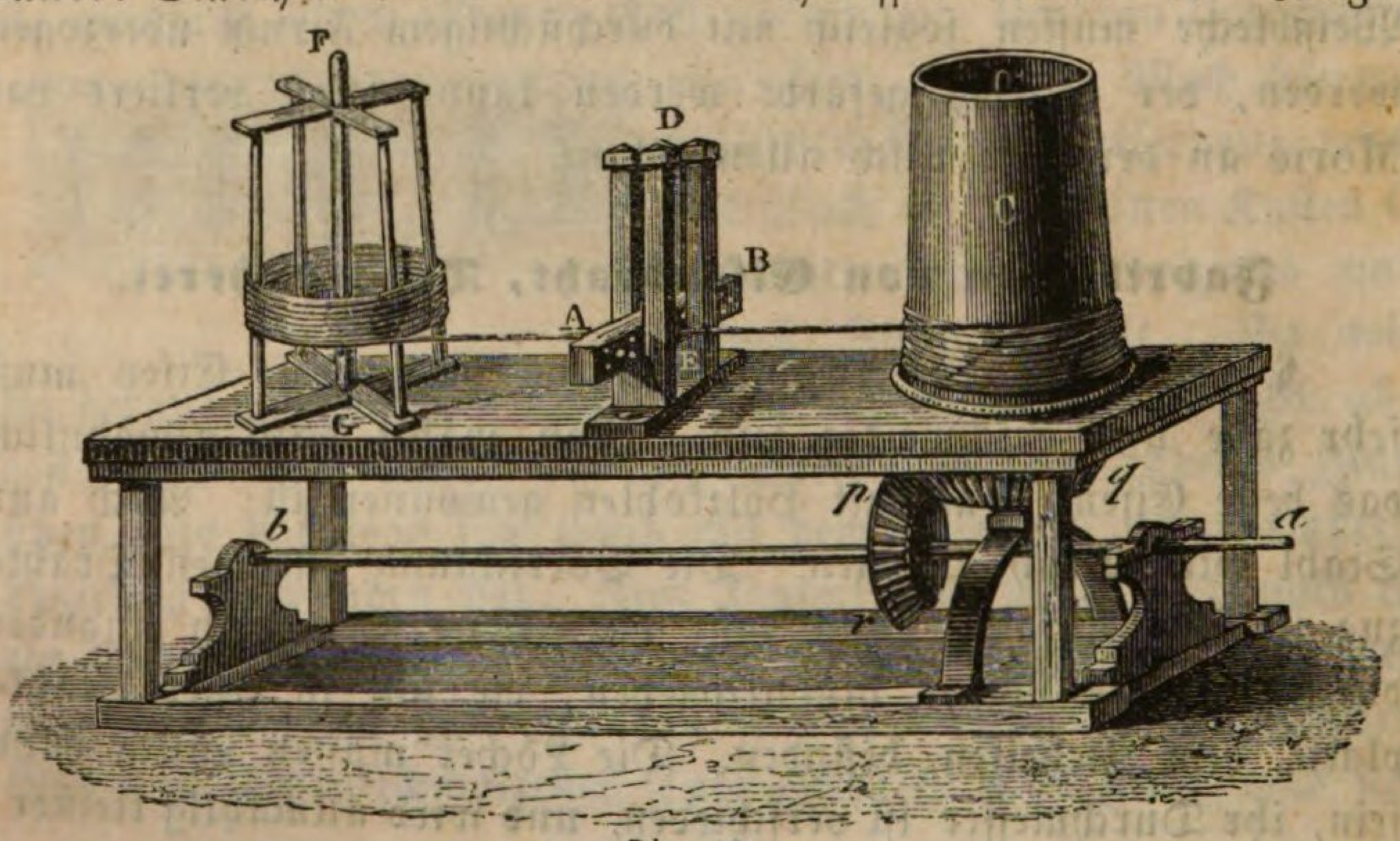


Fig. 490

Nach dem Erkalten wird er ringförmig aufgewickelt, im Ofen zum Dunkelrothglühen erhitzt, um ihm seine Geschmeidigkeit wieder zu geben, worauf er auf die Bobine oder Drahtwinde **FG** (Fig. 490) des Drahtzuges gewickelt wird. Das fein zugespitzte freie Ende des Stäbchens wird nun in das erste Loch des Zieheisens **AB** eingefädelt. Die zweite gußeiserne Bobine oder Trommel **C**, die schwach conisch ist, hat am Ende einer kleinen Kette eine Zange, womit das Drahtende gefaßt wird, welches durch das Zieheisen durchgesteckt ist. Die Trommel C wird durch die Winkelräder pr, pq in Rotation gesetzt, die Achse ab des Rades pr wird aber von einer Maschine in Bewegung gesetzt. Durch das Gesperre i (Fig. 491) kann die Trommel C auf der vertikalen Achse mn fest und losgemacht werden. Die sich drehende Trommel C zwingt das Eisenstäbchen durch das Loch des Zieheisens hindurch zu gehn und sich auf sie aufzuwickeln. Das Zieheisen kann sich zwischen **D** senkrecht auf und ab bewegen, damit der Draht stets in einer geraden horizontalen Richtung, mit der die Achse des Loches im Zieheisen zusammenfällt, durchgezogen wird. Wenn der Draht durch das erste Loch durchgegangen ist, so wickelt man ihn wieder auf die Bobine **FG** und läßt ihn nun durch das zweite etwas engere Loch im Zieheisen **AB** durchgehn. Indem man so nach einander stets etwas kleinere Löcher anwendet, erhält man endlich Draht von dem verlangten Durchmesser. Bei längerem Ziehen wird aber der Draht sehr spröde und würde bald zerreißen, wenn er nicht von Zeit zu Zeit ausgeglüht würde. Man packt deshalb die Drahtrollen, so wie sie von der Trommel kommen, in einen runden gußeisernen Kasten, der wenn er völlig gefüllt ist, luftdicht verschlossen und im Ofen zum Dunkelrothglühen erhitzt wird, worauf man ihn langsam erkalten läßt.

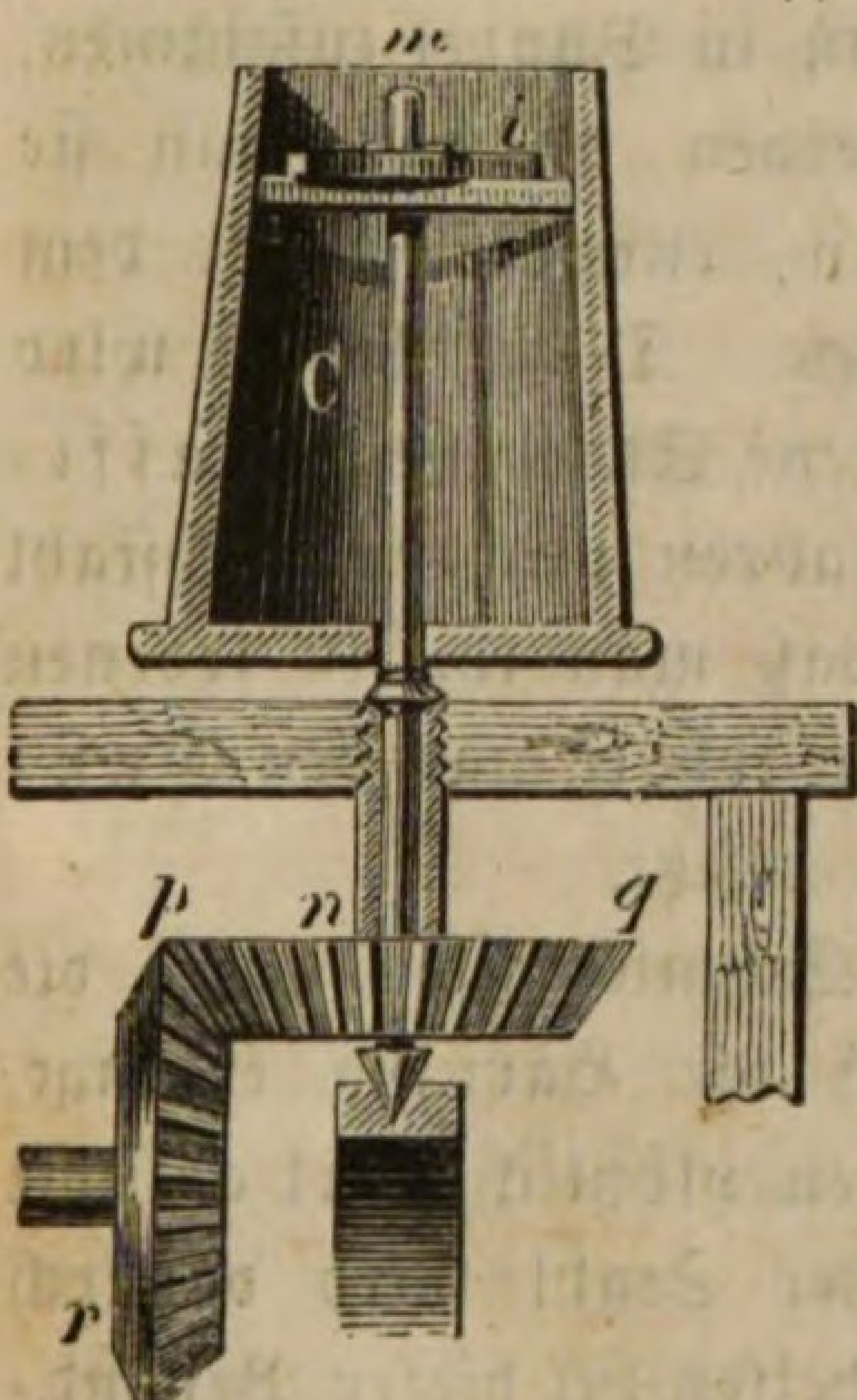


Fig. 491.

Stahlfabrikation.

§ 850. Der Stahl kann auf zweierlei Weise erhalten werden, entweder durch theilweise Entkohlung von sehr reinem Roheisen, oder durch Verbindung des geschmiedeten Eisens mit einer gewissen Kohlenmenge auf dem Wege der Cämentation, d. h. durch langes Erhitzen von Eisenstäben in Berührung mit Kohle. Den durch theilweises Frischen aus Roheisen erhaltenen Stahl nennt man Rohstahl oder Schmelzstahl (acier naturel ou acier de forge); der aus Schmiedeeisen erhaltene heißt Cäment- oder Brenn-Stahl (acier de cémentation). Beide Arten von Stahl sind stets ungleich in ihrer Masse. Man bricht deshalb die Stäbe in Stücke, legt sie dann in Bündel zusammen, die wieder zur Weißglühhitze erhitzt werden, so daß man sie wieder in Stäbe zusammenschweißen kann, entweder unter dem Hammer oder unter den Präparirwalzen. Diese Arbeit wird oft mehrmals wiederholt. Der so erhaltene Stahl heißt raffinirt oder gegerbt. Ein anderes Verfahren um den Rohstahl gleichartig zu machen, besteht darin, daß man ihn in irdenen Tiegeln wirklich zum Schmelzen erhitzt; so erhält man den Gußstahl, der ganz besondere Eigenschaften besitzt.

Der Stahl unterscheidet sich vom Schmiedeeisen durch die besonderen Eigenschaften, die er durch die Härtung erlangt, wenn man ihn nämlich nach dem Erhitzeu plötzlich stark abkühlt durch Eintauchen in kaltes Wasser. Der Stahl wird dadurch sehr spröde und hart, während das Stabeisen bei dieser Behandlung keine wesentliche Aenderung in seinen Eigenschaften erleidet. In der Mitte zwischen Roheisen und Stahl steht das harte Eisen, Stahleisen, welches durch das Härten eine bedeutende Härte annimmt und zu vielen Zwecken sehr gesucht ist.

§ 851 Da wo die Eisenerze nach der catalonischen Methode (§ 808) behandelt werden, sucht man oft dies harte Eisen zu erhalten. Es wird dann nicht so viel Erzstaub als gewöhnlich nachgeschüttet; man läßt das Erz rasch niederschmelzen, sticht die Schlacken häufiger ab, um deren entkohlende Wirkung

zu schwächen, die Luppe wird mit brennenden Kohlen bedeckt gehalten, um sie vor dem oxydirenden Luftstrome zu schützen. Das Ansehn und die ganze Beschaffenheit der Luppe bieten dem Arbeiter deutliche Zeichen, wann er seine Arbeit einstellen muß. Die Schirbel werden wie gewöhnlich ausgereckt, aber die Stäbe werden noch heiß in kaltes Wasser getaucht. Die gehärteten Theile werden so sehr spröde und springen unter dem Hammer leicht ab. Dies harte Eisen wird zu verschiedenen schneidenden Werkzeugen für den Ackerbau, z. B. zu Pflugschaaren, Sensen, Sicheln, u. s. w. angewandt.

§ 852. Die Fabrikation des Schmelzstahls hat in Deutschland eine hohe Entwickelung erlangt, vorzüglich im Siegen'schen, in Steyermark und in Schlesien, man muß dazu als Material ein sehr reines Roheisen haben. Gewöhnlich dient dazu blättriges Spiegeleisen, was aus manganhaltigem Spatheisenstein in Holzkohlen-Hohöfen erblasen ist. Das Stahlfrischen geschieht in einem Ofen, der dem Frischheerde für Holzkohlen sehr ähnlich ist. Wenn der Heerd voll glühender Kohlen ist so schmilzt man darin nach einander unter dem Winde des Gebläses 6—7 Platten Spegeleisen in 3—5 Centimeter Dicke nieder. Diese Platten werden senkrecht über einander gelegt. Von Anfang an setzt man eine gewisse Menge von reichen Schlacken oder Hammerschlag zu. Sobald die erste Platte niedergeschmolzen ist, und auf dem Heerde eine Zeit lang der entkohlenden Wirkung der Schlacken ausgesetzt ist, verliert sie ihre Flüssigkeit und wird teigig. Man schmilzt nun die zweite Platte nieder, die, sobald sie auf den Boden gelangt, die ganze Masse wieder flüssig macht, bis durch die oxydirende Wirkung der Schlacken und der Luft die Masse wieder teigig wird. Die dritte Platte wird nun nieder geschmolzen, jedoch so, daß die flüssigen Tropfen in den Mittelpunkt des breiigen Kuchens fallen. Der ganze Kuchen wird nun nicht mehr flüssig, sondern nur dessen Mitte. Auf dieselbe Weise fährt man nun fort bis 6—7 Platten, im Ganzen 150—200 Kilogr., niedergeschmolzen sind. Man sticht nun die Schlacken ab, hebt die Luppe heraus und zerschneidet sie unter dem Hammer in 7—8 Schirbel, die keilförmig sind, weil der Kuchen vom Centrum aus gegen die

Peripherie abgetheilt und zerschnitten wird. Diese Theilungsart des Kuchens hat ihren Grund darin, daß man so Stücke erhält, die unter einander verglichen gleichartige Zusammensetzung haben, während jedes Stück in seinen einzelnen Theilen sehr verschieden ist. Die Schirbel werden unter dem Hammer zu Quadratstäben von 32^{mm} Seite ausgereckt, während die zweite Schmelzung vor sich geht. Die Stäbe werden dann zum Härten noch heiß in kaltes Wasser getaucht, worauf sie zum Raffiniren abgeliefert werden. Der Kohlenverbrauch ist bei diesem unvollständigen Frischen des Roheisens sehr bedeutend; um 1000 Kil. Rohstahl zu erhalten, verbraucht man 24 Cubikmeter Holzkohle.

§ 853. Die Stäbe von Rohstahl haben an verschiedenen Stellen eine sehr verschiedene Zusammensetzung; am einen Ende sind sie stets viel reicher an Kohle, als am anderen. Beim Raffiniren wird die Stange an dem kohleärmsten Ende angefaßt und gegen einen Ambos geschlagen, wodurch der härteste Theil sogleich abspringt; durch einen stärkeren Schlag springt noch ein Stück ab, welches weniger als das erste gestählt ist. Das Ende, was der Arbeiter in der Hand behält und durch den Schlag nicht mehr zerspringt, wird als hartes Eisen besonders bei Seite gelegt, um zu Pflugscharen verarbeitet zu werden. Die abgesprungenen Stücke werden nach dem Ansehn ihres Korns sortirt und sind zur Fabrikation des besten Stahls bestimmt. Sie werden zunächst mehrmals raffinirt, indem sie mehrmals nach einander geglüht und gegerbt werden, um eine gleichartige Masse zu erhalten. Auf einen Stab des härteren Stahls wird ein Stab von weichem gelegt, die zusammen zum Weißglühen erhitzt, zu einer platten Stange zusammengeschweißt und sogleich gehärtet werden. Diese platten Stäbe werden auf's Neue zerbrochen, zu Packeten zusammengelegt, und zwar so, daß jedesmal ein harter Stab an einen weichen zu liegen kommt. Diese Packete werden mit Kneifzangen gehalten, zur Schweißhitze erhitzt und wieder zu Stäben ausgereckt. Natürlich wird die Mischung der Masse durch jedes neue Gerben gleichartiger, aber der Abfall und der Kohlenverbrauch nehmen dabei auch mehr

und mehr zu. Auch wird der Gehalt des Metalles an Kohlenstoff mit jedem Male etwas schwächer und es würde endlich zu reinem Stabeisen werden. Dieser Entkohlung beugt man theilweise dadurch vor, daß man die Packete mit einem Ueberzuge von feinem Thon überzieht, der durch Aufnahme einer geringen Menge von Eisenoxyd schmilzt und so den Stahl vor der direkten Berührung der Luft schützt.

§ 854. Der Cämentstahl wird erhalten, indem Stabeisen in dünnen Stäben lange Zeit bei hoher Temperatur mit Kohle in Berührung ist, ohne daß aber das Metall zum Schmelzen kommt. Anfangs nimmt das Stabeisen den Kohlenstoff nur an seiner äußersten Oberfläche auf, dann dringt der Kohlenstoff aber auch ins Innere des Metalls ein, und nach und nach verbindet sich das Eisen Schicht für Schicht damit. Es leuchtet ein, daß durch die Cämentation kein gleichartig zusammengesetzter Stahl erhalten werden kann. Die äußeren Lagen sind schon längst gestählt, wenn der Kern noch reines Stabeisen ist; jene sind in harten Stahl verwandelt, wenn dieser eben anfängt in weichen Stahl überzugehn; die äußeren Theile nähern sich endlich dem Roheisen in seiner Zusammensetzung, wenn die mittleren Theile in harten Stahl verwandelt sind. Die Cämentation geschieht in großen rechteckigen Kasten C (Fig. 492)

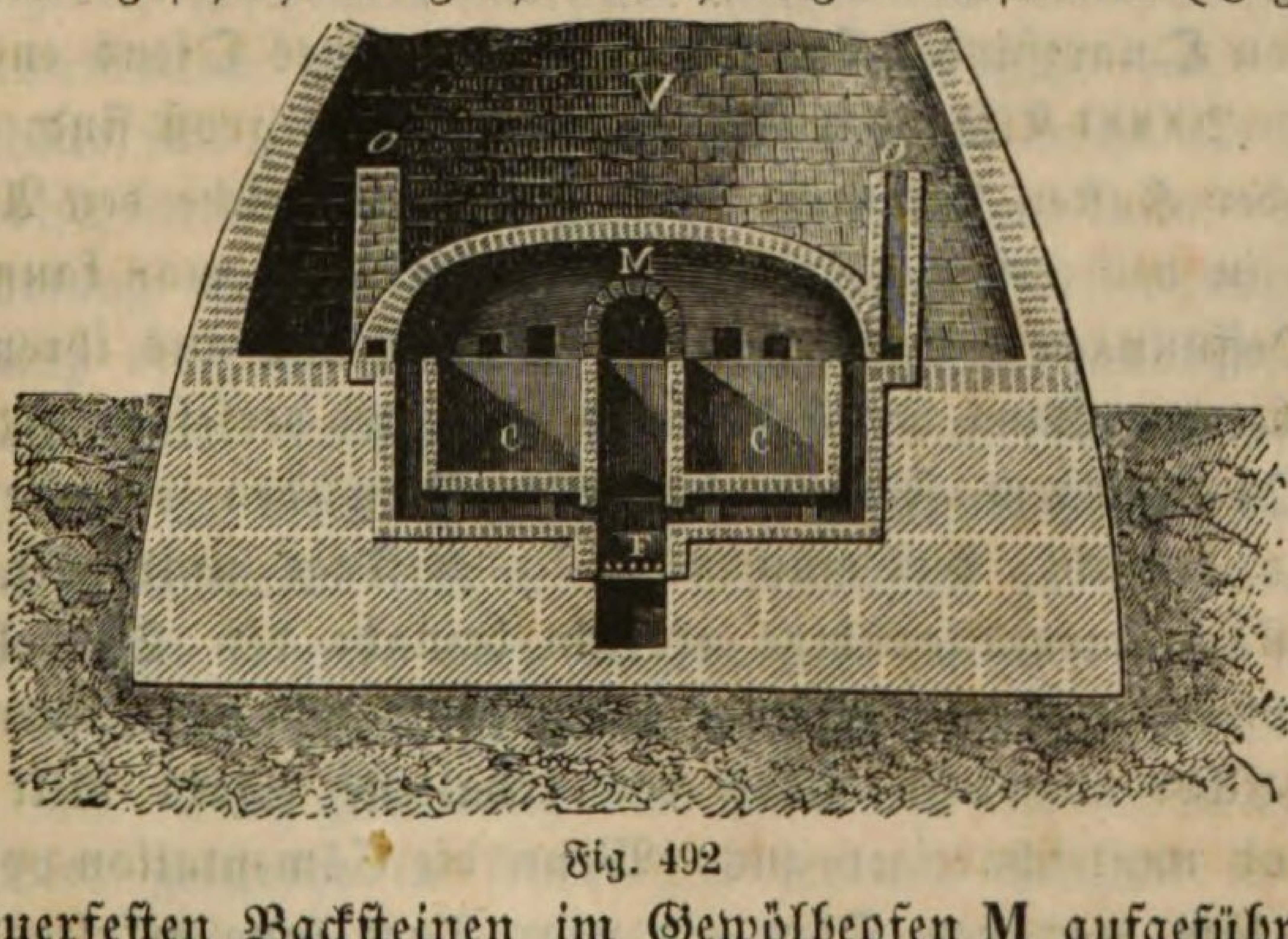


Fig. 492

aus feuerfesten Backsteinen im Gewölbeofen **M** aufgeführt, der Heizraum ist in **F**, Flamme und Rauch entweichen durch die

kleinen Abzugskanäle oo in den großen Kamin V. Die Kasten ruhen auf kleinen Backsteinbrücken, die nicht sehr weit von einander liegen und eine Art von Canälen bilden, durch die die Flamme um die Kasten circulirt. Die Cämentationskasten haben 2,5—5^m^ Länge und 0,7—0,9^m^ Breite und Höhe. Auf dem Roste wird mit Holz oder Steinkohle gebrannt.

Das Cämentpulver besteht aus Kohle von hartem Holz, deren Pulver oft mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Asche und etwas Kochsalz gemengt wird. Welche Wirkung die beiden letzten Substanzen dabei haben ist noch nicht erklärt. Auf den Boden des Cämentkastens kommt eine 5 Centimeter dicke Schicht von Cämentpulver, das stark eingedrückt wird. Nun werden die Eisenstäbe auf die hohe Kante gestellt, so eingelegt, daß etwa 1 Centimeter Spielraum zwischen ihnen bleibt; sie müssen wenigstens um so viel kürzer sein als der Kasten, daß sie sich in der Hitze frei ausdehnen können. Ihr Durchschnitt ist ein Rechteck von 30—50^mm^ Länge und etwa 10^mm^ Höhe. Zwischen und über die Stäbe wird nun Cämentpulver eingedrückt, so daß es die Stäbe 15—20^mm^ hoch deckt. Hierauf kommen wieder Eisenstäbe, und so fährt man fort bis ein Kasten bis zu 15 Centimeter unter den Rand gefüllt ist. Man schließt den Kasten dann luftdicht durch feuerfeste Backsteine, oder besser durch eine Lage von Quarzsand. Die beiden Kasten eines Ofens enthalten 10000—20000 Kilogr. Eisen, je nachdem sie groß sind.

Jeder Kasten hat mehrere Oeffnungen, welche den Arbeitslöchern in der äußeren Ofenmauer entsprechen; man kann durch diese Oeffnungen einige Stäbe herausziehn und aus ihrem Ansehn über den Gang der Arbeit und das Ende derselben urtheilen. Nach 24stündigem Feuern hat der Ofen den erforderlichen Hitzgrad erreicht, den man nun 7—8 Tage unterhält. Die günstigste Cämentationshitze erreicht beinahe den Schmelzpunkt des Kupfers. Bei noch höherer Temperatur geht die Cämentation zwar rascher vorwärts, aber der erhaltene Stahl fällt dann bedeutend ungleichartiger aus. Wenn die Cämentation vollendet ist, so läßt man den Ofen ein paar Tage lang erkalten, worauf er ausgeräumt wird. Die cämentirten Stäbe zeigen eine

kleinblasige Oberfläche, weshalb man diesen Stahl Blasenstahl nennt. Er muß nun entweder durch Gerben oder durch Schmelzen in eine gleichartige Masse verwandelt werden. 100 Kil. Rohstahl fordern 75 Kil. Steinkohle zu ihrer Darstellung.

Um den Cämentstahl zu raffiniren, verfährt man wie beim Schmelzstahl. Man bildet Packete aus mehreren cämentirten Stäben, die man so zusammenlegt, daß immer ein harter und ein weicher Stab aneinander liegen. Man erhitzt diese Packete in einem Gebläseofen, der mit Steinkohle erhitzt wird; sie werden wieder zu Stäben ausgeschmiedet oder ausgewalzt, gehärtet und nochmals in Stücke zerbrochen, die wieder zu Packeten sortirt und von neuem ausgeschmiedet werden. Je nach der Art des Stahls, die man zu erhalten wünscht, muß dies Gerben mehr oder weniger oft wiederholt werden. Bei jedem Gerben wird der Stahl weicher, weil er bei jedem Erhitzen einen Theil seines Kohlenstoffs verliert.

§ 855. Bisweilen cämentirt man auch Gegenstände, die aus weichem Eisen oder aus weicherem Stahl verfertigt sind, um ihnen eine härtere Oberfläche zu geben. Diese Arbeit der Oberflächenhärtung nennt man das Einsetzen (trempe au paquet). Die Stücke werden mit Cämentpulver in Kisten von Schwarzblech geschichtet und stark erhitzt, was man fortsetzt, bis die Cämentation den gewünschten Grad erreicht hat. Einige Drahtstücke sind so mit eingepackt, daß man sie leicht als Proben des Fortschrittes der Cämentation herausziehen kann. Behufs der Härtung werden die Stücke in kaltem Wasser abgelöscht. Man muß oft zum Einsetzen schreiten bei Stahlwaaren, deren Oberfläche man weich machen — adouciren oder tempern — mußte, um sie besser mit scharfen und spitzen Werkzeugen bearbeiten zu können. Um Stahl oberflächlich zu adouciren erhitzt man ihn längere oder kürzere Zeit zwischen recht fest gepackter Eisenfeile und läßt dann langsam erkalten.

§ 856. Ganz gleichartig wird der Stahl erst durchs Schmelzen. Dies geschieht in feuerfesten irdenen Tiegeln in einem Windofen. Dieser Ofen besteht aus dem kleinen rechteckigen Schachte A (Fig. 493), von 0,9 Meter Tiefe; er hat im Quer-

schnitte $0{,}5^m$ Länge und $0{,}4^m$ Breite. Er wird innen mit quarzigem und sehr schwer schmelzbarem Sandsteine bekleidet. Durch den horizontalen Canal B ist er mit dem Kamin C verbunden. Ein Schieber r im letzteren gestattet Regulirung des Luftzuges. Oben ist der Heerd offen, um Tiegel und Brennstoff hineinbringen zu können. Die Oeffnung wird dann durch einen Sandsteindeckel mn oder durch einen feuerfesten Backstein, der in einen eisernen Rahmen gespannt ist, verschlossen. Meistens legt man mehrere Schmelzöfen neben einander an; ihre Schornsteine liegen dann in derselben Mauerung.

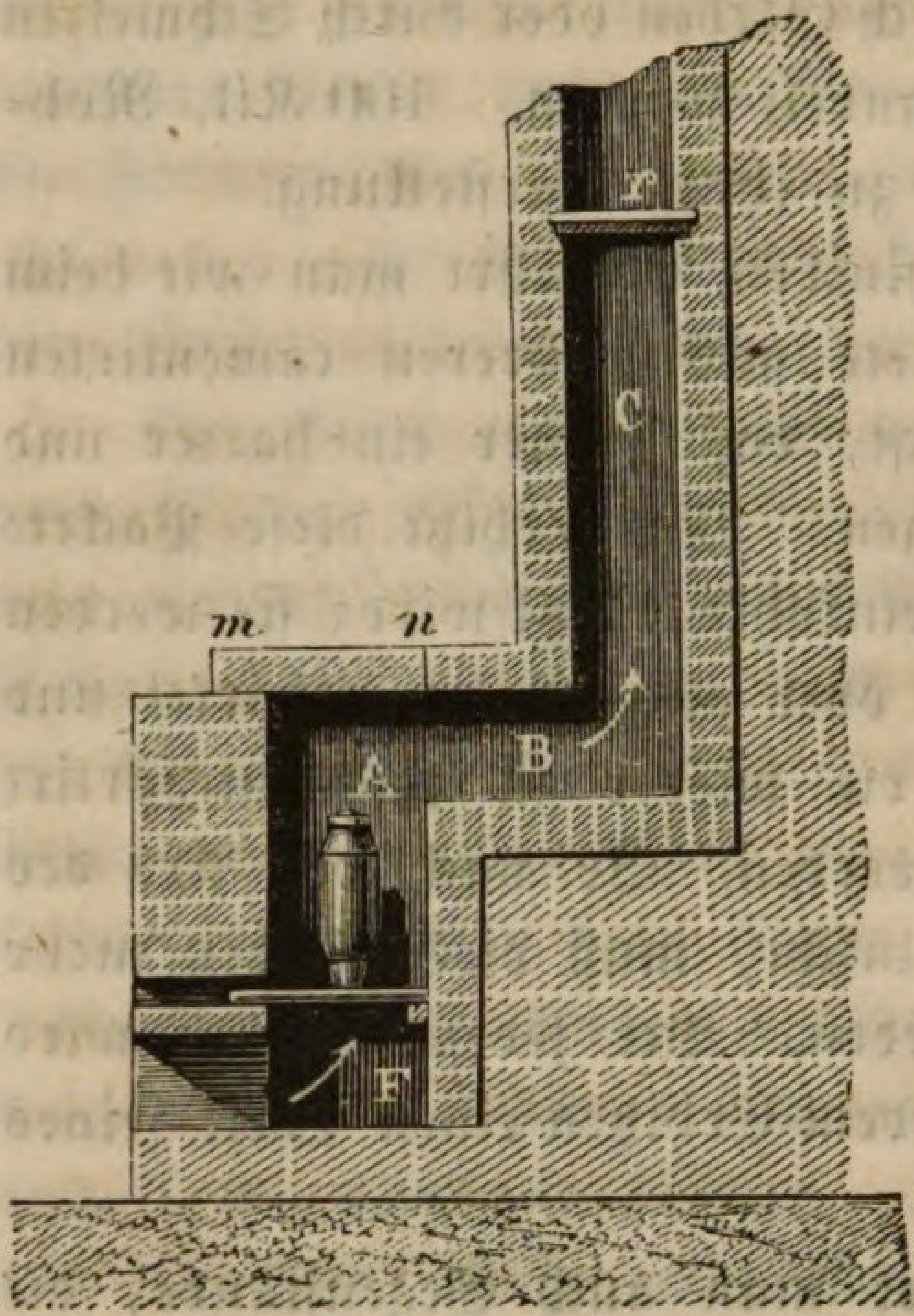


Fig. 493.

Der Thon zu den Tiegeln muß sehr feuerfest sein, Fig. 494 zeigt einen Vertikalschnitt des Tiegels. Man umgiebt den leeren Tiegel im Heerde mit glühenden Steinkohlen und schüttet dann Cokes nach. Wenn so die Heerdwände, der Tiegel nnd Schornstein erwärmt sind, so füllt man 15 Kil. cämentirten Stahl in Stücken in den Tiegel, den man mit dem Deckel A zudeckt, worauf man rasch die Hitze steigert. Zur Schmelzung des Stahls sind meistens 4 Stunden erforderlich. Man gießt den Stahl dann in eine Stabform aus Gußeisen, und setzt sogleich eine neue Portion ein, sie schmilzt schon in 3 Stunden. Wenn der Tiegel noch zur dritten Schmelzung gedient hat, so ist er unbrauchbar.

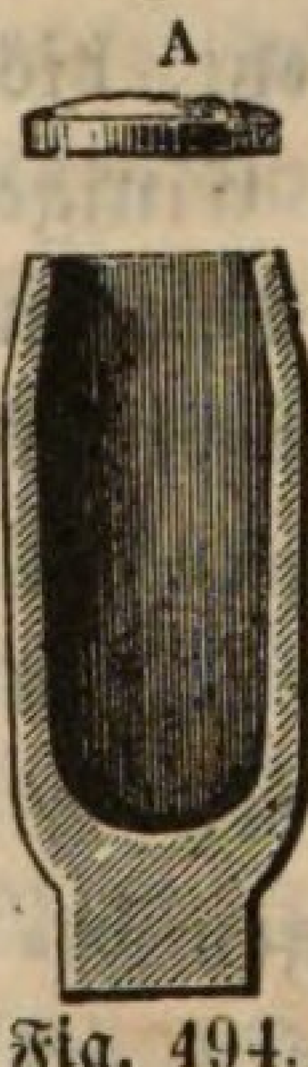


Fig. 494.

In Ostindien stellt man seit langer Zeit einen vorzüglichen Gußstahl dar, bekannt unter dem Namen Wootz. Man bereitet ihn in kleinen Portionen von höchstens 1—2 Kilogr., indem man Eisen bei sehr hoher Temperatur mit gewissen Pflanzen erhitzt, deren Kohle das Eisen in Stahl verwandelt.

Durch Zusammenschmelzen des Stahls mit sehr kleinen Quantitäten von gewissen Metallen, wie Silber und Platin, erhält man Stahl von ausgezeichneter Härte.

§ 857. Erhitzt man Stahl sehr stark und läßt man ihn dann langsam erkalten, so wird er ebenso weich als Stabeisen und läßt sich mit der Feile und auf der Drehbank mit derselben Leichtigkeit bearbeiten. Erhitzt man ihn aber zum Rothglühen und taucht man ihn dann in eine kalte Flüssigkeit, so wird er sehr hart und spröde. Man nennt den Stahl dann gehärtet. Wird er nochmals zum Rothglühen erhitzt und langsam erkalten gelassen, so erlangt er seine frühere Geschmeidigkeit wieder. Der gehärtete Stahl hat eine etwas geringere Dichtigkeit als der ausgeglühte Stahl.

Man bearbeitet die Stahlwaaren nach dem Ausglühen mit dem Hammer, mit dem Meißel und auf der Drehbank, darauf ertheilt man ihnen durch das Härten die gehörige Härte. Gewöhnlich erlangen sie dadurch eine zu große Härte und besonders zu große Sprödigkeit. Man muß ihnen deshalb durch ein theilweises Ausglühen, das Anlassen, wiederum die richtige Beschaffenheit geben. Es erfordert nun von Seiten des Arbeiters große Geschicklichkeit, den Punkt richtig zu erkennen, wo dies Ausglühen oder Anlassen den richtigen Grad erreicht hat. Bei dieser Beurtheilung läßt man sich von den oft sehr ausgezeichneten Farben leiten, welche der Stahl an seiner Oberfläche beim Anlassen zeigt und deren Eintreten ziemlich genau bestimmten Temperaturen entspricht. Diese Farben entstehen durch dünne Häutchen von Oxyd, die je nach ihrer Dicke verschiedene Farben reflectiren. Kurz, die Ursache dieser Farben ist dieselbe, welche die schönen Farben der Seifenblasen hervorbringt.

Gehärteter Stahl färbt sich beim Anlassen bis auf	220°	strohgelb.
	240	goldgelb.
	255	braun.
	265	purpurroth.
	285	hellblau.
	295	indigblau.
	315	tiefdunkelbl.

Die Beschaffenheit des Stahls und die Art des Gegenstandes erfordert dann ein Anlassen, bald bis zu dieser, bald bis zu jener Farbe.

Viele schneidende Instrumente werden auf die Weise verfertigt, daß man Stahlstäbe mit Stäben aus weichem Eisen zusammenschmiedet. Die daraus erhaltenen Instrumente sind zwar nicht so brüchig als reiner Stahl, aber auch nicht so hart. Auch Gewehrläufe werden meistens aus solchem Gemenge gearbeitet.

Aetzt man die Oberfläche eines nicht gleichartigen Stahls mit einer schwachen Säure, so tritt das ungleichartige Gefüge der Masse klar hervor, oft in Form gefälliger Zeichnung, verschieden je nach der Bearbeitung des Stahls. Man nennt diesen Stahl damascirt. Auch durch einen sehr geringen Zusatz anderer Metalle, die dann unregelmäßig in dessen Masse zerstreut sind, erhält man einen schönen damascirten Stahl.

Das Probiren der Eisenerze.

§ 858. Die Reichhaltigkeit eines Eisenerzes läßt sich sowohl auf trocknem als auf nassem Wege bestimmen. Das Verfahren auf trocknem Wege ist eine Nachahmung des Hohofen-Betriebs; man erhält dann, wie beim letzteren, Roheisen und Schlacken; es bietet den Vortheil dar, daß man aus dem erhaltenen Roheisen gleich auf die Beschaffenheit des Roheisens schließen darf, was man aus dem Erze im Hohofen erblasen wird. Vor dieser Probe auf trocknem Wege pflegt man das Erz einigen Proben auf nassem Wege zu unterwerfen, die sowohl über seine Beschaffenheit noch bestimmteren Aufschluß geben, als auch die zum guten Fluß erforderliche Menge von Kalkstein.

Wir wollen die zu probirenden Eisenerze in vier Klassen theilen: 1) Erze, die das Eisen als Oxydhydrat enthalten; 2) Erze, die wasserfreies Oxyd enthalten; 3) Magneteisenerze; 4) Spateisensteine, d. h. Erze, die das Eisen als kohlensaures Oxydul enthalten.

1) Die Eisenoxydhydraterze, welche in Frankreich das häufigste Eisenerz bilden, lassen sich auf folgende Weise vollständig probiren:

Man erhitzt 10 Gr. Erz im Platintiegel zum Rothglühen. Es sei p das Gewicht des geglühten Erzes, so ist also (10—p) das Gewicht des Glühverlustes, der in Wasser und Kohlensäure besteht.

Außerdem behandelt man 10 Gr. feingepulvertes Erz mit sehr verdünnter Salpetersäure; diese löst nur kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia auf. (Sollten diese gar nicht im Erz enthalten sein, so würde sich dieses gleich dadurch zu erkennen geben, daß das Erz beim Uebergießen mit der Säure gar nicht aufbraust.) Sobald bei hinlänglichem Zusatz von Säure kein Brausen mehr statt findet, so wird der Rückstand filtrirt, ausgewaschen und im Platintiegel ausgeglüht. Gesetzt es sei p′ das Gewicht dieses Rückstandes, so ist (10—p′) das Gesammtgewicht des Wassers, der Kohlensäure und der kohlensauren Erde im Erze; folglich ist (p—p′) das Gewicht der kohlensauren Erden.

Endlich löst man noch 10 Gr. gepulvertes Erz in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, wobei man alles zusammen so lange kochen läßt, bis der Rückstand völlig entfärbt ist. Quarz und Thon bleiben dabei zurück: diese werden abfiltrirt, abgewaschen, geglüht und gewogen. Wenn deren Gewicht p″ ist, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung für das Erz:

Wasser und Kohlensäure . . . . (10—p)
Kohlensaurer Kalk (mit Magnesia) . (p—p′)
Quarz und Thon . . . . p″
Eisenoxyd mit Manganoxyd (aus dem
Verluste) . . . . . . 10—(10—p)—(p—p′)—p″=(p′—p″).

Wenn das Erz nur sehr wenig Mangan enthält, was sich durch die ochergelbe Farbe des Erzpulvers leicht erkennen läßt, (da schon ein kleiner Mangangehalt dem Pulver eine braune Farbe ertheilt), so darf man das wohl vernachlässigen und

(p′—p″) als das Gewicht des wasserfreien Oxydes betrachten, wonach der Metallgehalt an Eisen im Erze $\frac{350}{500}(p'-p'')^{gr}$ beträgt.

Man kann nun die Probe auf trocknem Wege leicht auf die passendste Weise einrichten. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich das Roheisen am besten abscheidet und eine gut geschmolzene und fast eisenfreie Schlacke erhalten wird, wenn Thon und kohlensaurer Kalk in solchem Verhältnisse zusammentreffen, daß der Kalkstein ⅔ vom Thon beträgt. Man nimmt also 10 Gr. gepulvertes Erz und setzt dann die erforderliche Menge von Kreide oder Kaolin zu, um kohlensauren Kalk oder Thon im gehörigen Verhältniß beisammen zu haben. Die im Achatmörser sorgfältig gemengte Masse wird in die Höhlung abc eines Kohlentiegels*) (Fig. 495) gebracht. Man stampft das Erz mit einem runden Glasstabe in das Loch bis m ein und füllt dann den Tiegel mit Kohlenpulver. Der Deckel wird auf ein paar Stücke von feuerfesten Backsteinen gestellt und mit etwas Thon darauf befestigt. Man erhitzt dann den Tiegel entweder in einem guten Windofen oder in einem Essenfeuer. Fig. 496 giebt ein Bild der Einrichtung eines Windofens, der sich zum Eisenprobiren sehr gut eignet; er ist dem zum Stahlschmelzen dienenden Ofen (§ 856) ähnlich, nur von kleineren Dimensionen. In demselben lassen sich 4 Tiegel



Fig. 495.

*) Bei der Anfertigung der Kohlentiegel ist folgendes zu beobachten: Man mengt gesiebtes Kohlenpulver mit Wasser zum Teige an, den man mit einem hölzernen Stempel fest einstampft in einen feuerfesten Tiegel. Man trägt die Kohlenlage im Tiegel aber in mehreren Schichten auf; wenn die erste getrocknet ist, so ritzt man ihre Oberfläche vorher mit einem Messer uneben, ehe man die zweite aufträgt, die sich sonst von der ebenen glatten Fläche beim Erhitzen ablösen und eine Spalte bilden würde, in die sich leicht geschmolzenes Metall hineinziehen könnte.

Wenn so die Kohlenmasse fest eingestampft ist, daß sie bis über den Tiegelrand reicht, so schneidet man dann mit einem Messer die vorstehenden Ränder ab, höhlt die Grube abc (Fig. 495) aus, sucht die Seitenwände der Grube möglichst fest zu stampfen und glättet sie mit einem abgerundeten Glasstabe.

aufstellen. Man erhitzt mit einem Gemenge von Cokes und Holzkohle zu gleichen Theilen. Zur allmähligen Austrocknung der Tiegel feuert man anfangs langsam und allmählig; der Schieber r gestattet Regulirung des Feuers. Während der letzten Viertelstunde steigert man die Hitze möglichst hoch. Die ganze Arbeit dauert $^5/_4$ Stunden. Nach dem Erkalten des Tiegels nimmt man den geschmolzenen Knopf mit der Schlacke überzogen heraus, wägt zuerst alles zusammen, dann den von der Schlacke befreiten Metallknopf für sich, und falls sich noch einige Metallkügelchen in der Schlacke eingeschlossen fänden, mit diesen zusammen.

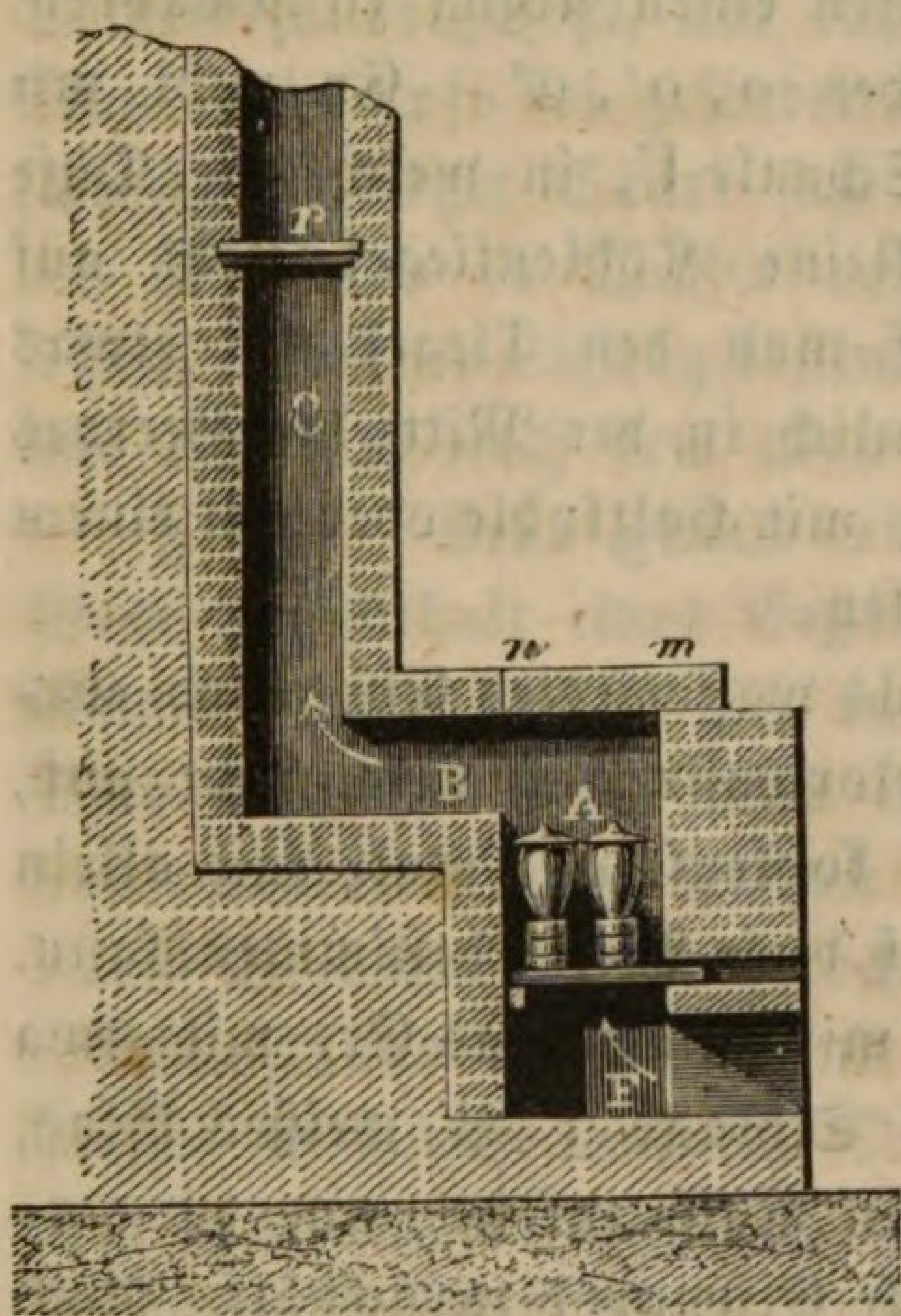


Fig. 496.

Das so erhaltene Eisen ist zwar Roheisen, also kohlehaltig, und man müßte von seinem erhaltenen Gewichte noch einen Abzug für den Kohlengehalt machen, indessen geht hiebei auf der anderen Seite auch stets eine gewisse Menge Eisen als Oxyd mit in die Schlacken, so daß diese Gewichtsmengen sich gegenseitig ziemlich compensiren.

Statt des Windofens (Fig. 496) den man nur da findet, wo viele Proben der Art gemacht werden, kann man auch eine gewöhnliche Schmiede benutzen. Man baut sich aus feuerfesten Backsteinen einen Heerd, in dessen Mitte der Tiegel gestellt wird.

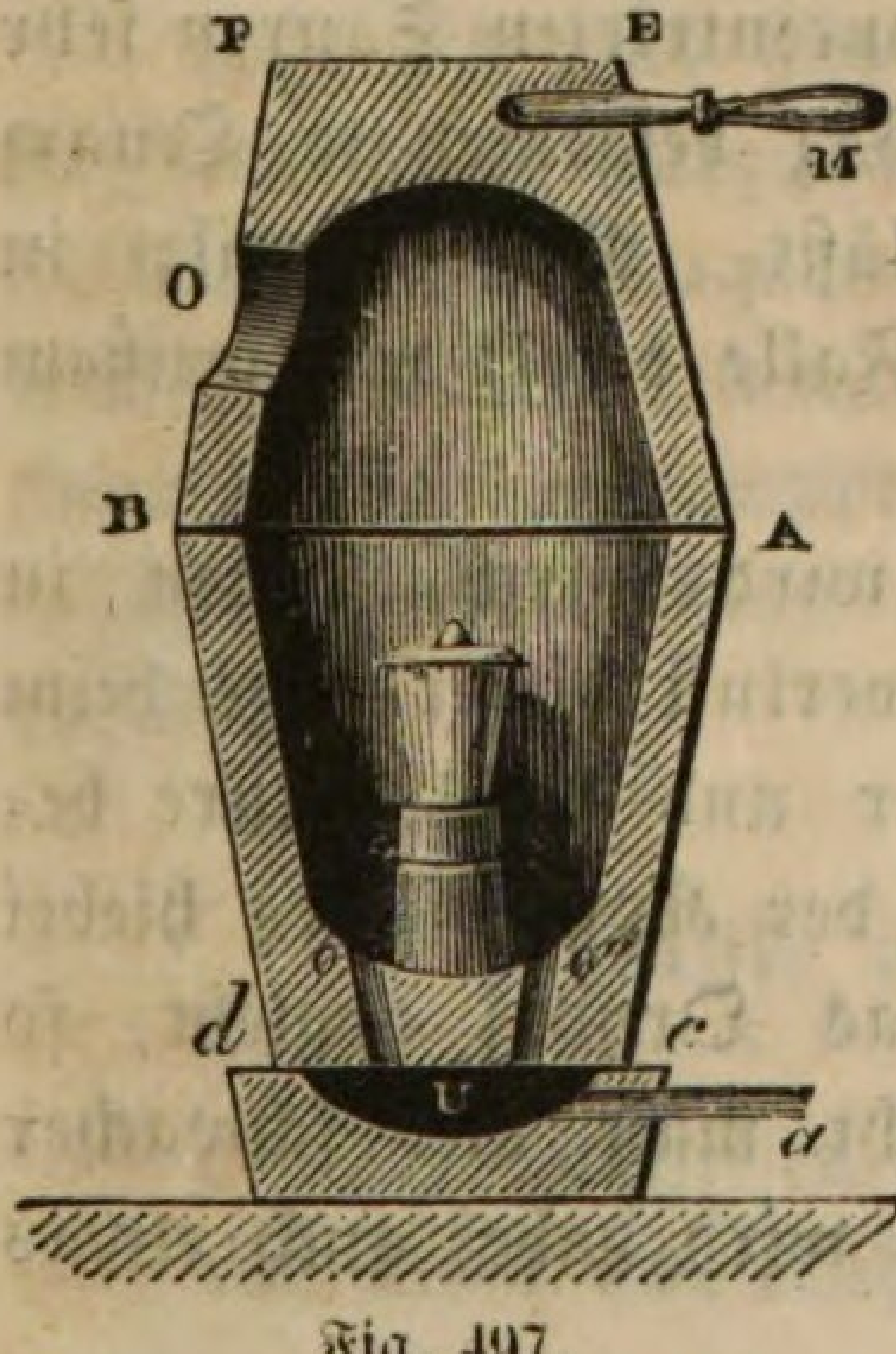


Fig. 497.

Fig. 497 stellt eine kleine tragbare Schmiede vor, die sich mit geringem Kostenaufwand herstellen läßt, und worin sich die Eisenerzproben sehr gut ausführen lassen. Sie wird aus zwei

großen feuerfesten Tiegeln **ABcd**, **ABEF** erbaut. Der obere Tiegel der als Deckel dient, ist bei O weit durchbohrt, um dadurch heizen zu können und den Gasen einen Abzug zu gewähren. Der untere Tiegel hat drei Löcher o, o′, o″. Er ruht mit seinem Boden auf einer irdenen Schaale U, in welche die Düse eines Gebläses mündet. Der kleine Kohlentiegel steht auf mehreren Untersetzsteinen, worauf man den Tiegel mit etwas Thon festkittet, so daß er sich ziemlich in der Mitte des Heerdes befindet. Man heizt entweder nur mit Holzkohle oder mit einem Gemenge von Cokes und Holzkohlen.

2) Wenn das Eisen im Erze als wasserfreies Eisenoxyd enthalten ist, so löst es sich in Chlorwasserstoffsäure nicht auf, und man zieht mit Salzsäure den kohlensauren Kalk fast allein aus, so daß man den letzteren auf diese Weise bestimmen kann. Um die Schmelzprobe zu machen, mischt man das Erz mit etwa ⅓ seines Gewichtes leichtflüssiger Schlacke z. B. weißes Glas, dem man noch etwas kohlensauren Kalk zusetzt, um zu verhindern, daß die kieselreiche Schlacke Eisenoxyd zurückhält. Nach der Schmelzung läßt sich schon am Aussehn der Schlacken erkennen, ob der Versuch unter passenden Verhältnissen statt gefunden hat. Falls die Schlacke sich durch ihre dunkelgrüne Farbe als stark eisenhaltig zu erkennen gäbe, so müßte man die Probe von neuem anfangen und dabei entweder mehr Kalk oder weniger Gas als vorher zusetzen.

3) Das Magneteisen ist selbst in concentrirten Säuren sehr schwer löslich; so daß sich der dem Erz beigemengte Quarz nicht aus dem Rückstande bestimmen läßt. Man schmilzt in diesem Falle das Erz, wie im vorigen Falle direkt mit weißem Glaspulver und kohlensaurem Kalk.

4) Das kohlensaure Eisenoxydul wird durch Rösten in Magneteisen verwandelt. Der Gewichtsverlust dieser Erze beim Glühen darf also nicht als aus Wasser und Kohlensäure bestehend betrachtet werden, da ein Theil der Kohlensäure hiebei zersetzt wird, nämlich Sauerstoff an das Oxydul abgiebt, so daß Kohlenoxydgas entweicht. Versucht man mit schwacher Salpetersäure den Kalk auszuziehen, so wird dabei auch etwas

Eisen aufgelöst. Das Erz wird deshalb gleich in heißer concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei man etwas Salpetersäure zusetzt, um das Oxydul in Oxyd zu verwandeln. Man verdampft bei gelinder Wärme zur Trockne, bis die überschüssig zugesetzte Säure fast vollständig verjagt ist und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Der Rückstand ist Quarz und Thon. Aus der Lösung bestimmt man Eisenoxyd, Manganoxydul und Kalkerde nach dem oben (§ 803) beschriebenen Verfahren.

§ 859. Sehr genau und sehr schnell kann auf nassem Wege der Gehalt eines Erzes an Eisen auf folgende Weise bestimmt werden, wenn sich das Eisen daraus leicht durch Salzsäure ausziehen läßt: Man kocht 3 Gr. feingepulvertes Erz mit Chlorwasserstoffsäure bis der Rückstand farblos ist; durch langsames Verdampfen zur Trockne wird der Ueberschuß an Säure verdampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Das in Wasser unlösliche Gestein, Quarz und Thon, wird filtrirt und, nach dem Auswaschen und Glühen, gewogen. Das aufgelöste Eisenchlorid wird durch Erhitzen mit schwefligsaurem Natron zu Eisenchlorür reducirt, worauf man eine titrirte Auflösung von übermangansaurem Kali zusetzt, bis die Lösung eine bleibende rothe Färbung annimmt. Aus dem Volum der hiezu erforderlichen Lösung des übermangansauren Kali ergiebt sich die Menge des Eisens in den 3 Gr. des Erzes. Das nähere Verfahren hiebei ist schon oben (§ 804) genauer angegeben.

Läßt sich aber aus dem Erze das Eisen durch Chlorwasserstoffsäure nicht ausziehen, wie z. B. wenn es Eisenglanz, Rotheisenstein oder Magneteisenstein ist, so muß man es zuerst im Platintiegel mit seinem 3—4fachen Gewichte von kohlensaurem Natron oder von doppelt schwefelsaurem Kali zum Rothglühen erhitzen; darauf kann man das Eisen in Chlorwasserstoffsäure auflösen.

Analyse von Roheisen und Stahl.

§ 860. Roheisen und Stahl bestehen zwar im Wesentlichen nur aus Eisen und Kohlenstoff; außerdem enthält das Roheisen

aber häufig noch etwas Kiesel, Schwefel, Phosphor und Mangan, von deren Bestimmung wir zunächst zu reden haben.

Bestimmung des Kohlenstoffs.

§ 861. Das graue Roheisen läßt sich leicht feilen mit einer stark gehärteten Feile. Weißes Roheisen und Feinmetall besitzen aber eine so große Härte, daß sie von der Feile nicht angegriffen werden. Sie lassen sich aber in einem Stahlmörser (Fig. 498) pulvern. Er besteht aus Gußstahl. In die Schale abcd paßt genau der Cylinder efgh. Ein Stahlstempel P bewegt sich gut schließend im Cylinder. Man bringt in den Cylinder ein paar kleine Stücke Roheisen, setzt den Stempel P ein, stellt das Ganze auf einen Ambos und schlägt dann mit einem Hammer auf den Stempelknopf. Das zerstoßene Eisen wird gesiebt und der gröbere Rückstand wieder im Mörser gepulvert. So erhält man das Roheisen hinlänglich fein, entweder gefeilt oder gepulvert, für die folgenden Operationen.

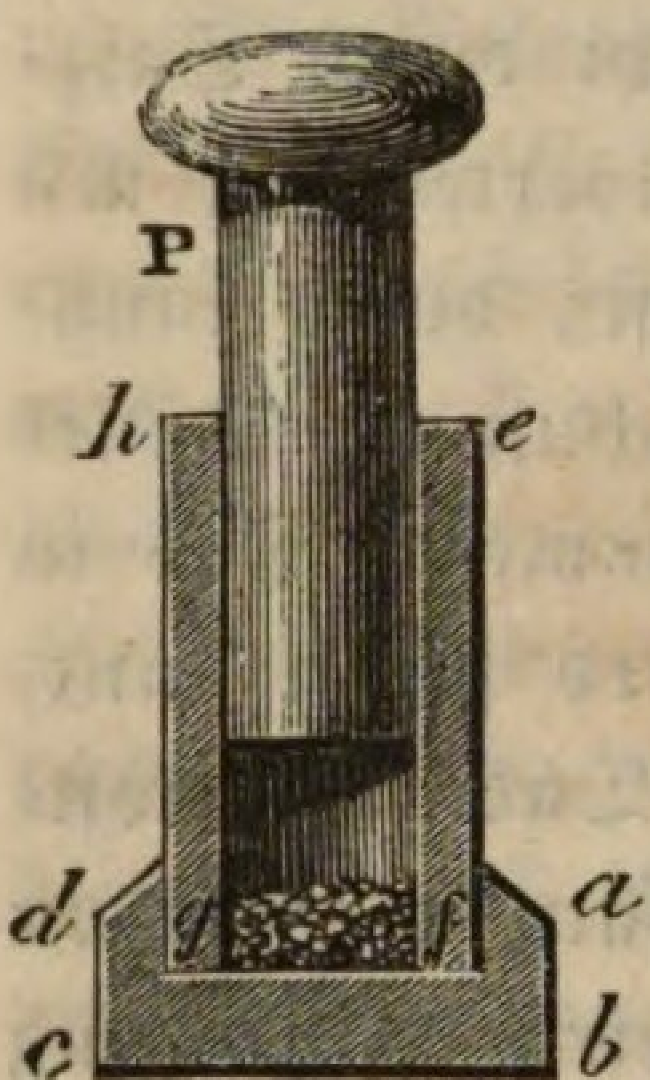


Fig. 498.

Man mengt 5 Gr. gepulvertes Roheisen mit 100—120 Gr. chromsaurem Bleioxyd; ¼ des Gemenges legt man bei Seite, die übrigen ¾ mengt man innig mit 5 Gr. chlorsaurem Kali, füllt das Gemenge in ein Glasrohr, welches an einem Ende geschlossen ist, ähnlich wie bei der Elementaranalyse organischer Körper durch Verbrennung von Kupferoxyd, und füllt zuletzt auch das zurückgelegte ¼ des Gemenges oben auf. Das Rohr wird auf einen eisernen Rost gelegt; das offne Ende wird mit einem Chorcalciumrohr verbunden oder auch mit einem Röhrchen voll Bimstein in Schwefelsäure getränkt, um alles Wassergas zurückzuhalten, woran sich dann ein Kugelapperat mit starker Kalilauge anschließt. Fig. 264 zeigt eine solche Anordnung.

Zuerst wird der vordere Theil des Rohrs erhitzt, wo sich kein chlorsaures Kali befindet, darauf allmählig der hintere Theil des Rohrs. Die Verbrennung des Roheisens erfolgt theils

durch den Sauerstoff des chromsauren Bleioxydes, theils durch den, welchen das chlorsaure Kali entwickelt. Es bildet sich Kohlensäure, die im Kaliapparate absorbirt wird Allmählig umgiebt man das Rohr stets weiter nach hinten zu mit Kohlen, bis es vollständig glüht. Dabei streicht stets überschüssiges Sauerstoffgas durch den Apparat; man erlangt jedoch leicht die Geschicklichkeit, zu vermeiden, daß es Kalilauge aus dem Apparate herausschleudert. In das hintere Ende des Rohrs bringt man zweckmäßig ein wenig chromsaures Bleioxyd mit etwas chlorsaurem Kali; das Sauerstoffgas, was sich aus diesem zuletzt erhitzten Gemenge entwickelt, treibt alles noch im Rohr befindliche Kohlensäuregas in den Kugelapparat. Die Gewichtszunahme dieses letzteren ergiebt leicht den Kohlengehalt des Roheisens. Wenn das Roheisen Schwefel enthält, so bleibt dieser im Verbrennungsrohr als schwefelsaures Bleioxyd zurück.

Beim Einfüllen des Gemenges in das Verbrennungsrohr hat man wohl zu beachten, daß ein hinlänglich weiter Kanal in demselben frei bleibt; sonst würde das chromsaure Bleioxyd beim Schmelzen und Aufblähen leicht das Rohr verstopfen und eine Explosion veranlassen können.

Auf dieselbe Weise läßt sich natürlich der Kohlenstoff im Stahl und Stabeisen bestimmen.

Man kann den Gehalt des Roheisens und des Stahls an Kohlenstoff auch dadurch bestimmen, daß man dieselben auf Chlorsilber wirken läßt. Man schmilzt zu diesem Zwecke 30—40 Gr. Chlorsilber in einer Porcellanschaale und legt darauf ein etwa 5 Gramm schweres Stück Roheisen oder Stahl, was man genau gewogen hat, übergießt dann mit Wasser, dem man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt hat. Das Chlorsilber wird nun sehr laugsam zersetzt, es bildet sich eine Auflösung von Eisenchlorür und der Kohlenstoff wird frei. Der Proceß dauert lange, oft mehrere Wochen, bevor er vollständig beendet ist. Es bleibt endlich ein schwammiges Skelett von Kohle und Kieselsäure zurück, was man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure kocht, welche die letzten Spuren von Eisen auszieht. Man filtrirt den Niederschlag, wäscht ihn und trocknet ihn scharf

aus oder glüht ihn besser in einem Strom von Wasserstoffgas und wägt ihn. So erhält man das Gesammtgewicht der Kohle und der Kieselerde. Man glüht ihn dann im Platintiegel, nach der Verbrennung der Kohle wägt man die zurückbleibende Kieselsäure und findet so die Menge der Kohle aus dem Glühverluste.

Wendet man statt Chlorsilber eine Auflösung von Kupferchlorid an, so wird das Roheisen rascher aufgelöst; aber es entwickelt sich dabei etwas Kohlenwasserstoffgas, wodurch die Bestimmung des Kohlengehaltes stets etwas zu gering ausfällt.

§ 862. Wie wir oben sahen, kann das Roheisen den Kohlenstoff unter zweierlei Formen enthalten: 1) in wirklicher Verbindung, wie im weißen Roheisen und im Stahl; 2) als Einmengung in Form von einzelnen graphitartigen Blättchen. Es ist aber von höchster Wichtigkeit diese beiden Zustände, worin der Kohlenstoff im Eisen enthalten ist, zu unterscheiden, da sie auf die Beschaffenheit des Roheisens den bedeutendsten Einfluß üben; sie lassen sich auch beide leicht analytisch bestimmen. Wenn man weißes Roheisen oder Stahl in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so entwickelt sich ein sehr stinkendes Wasserstoffgas. Dieses letztere ist nämlich mit einer wesentlichen Menge eines Kohlenwasserstoffgases und mit dem Dampfe von noch nicht hinlänglich bekannten flüssigen Kohlenwasserstoffen gemengt. Aller Kohlenstoff dieses Roheisens verschwindet in Form von diesen flüchtigen Verbindungen und der Rückstand besteht nur aus Kieselsäure, die aus dem Kiesel des Roheisens entstanden ist. Bei der Auflösung des grauen Roheisens in Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich zwar auch ein sehr stinkendes Wasserstoffgas, weil der früher mit dem Eisen wirklich chemisch verbundene Kohlenstoff in Form von gasförmigen oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffgas entweicht; derjenige Kohlenstoff aber, welcher im Roheisen bereits als Graphit abgeschieden war, bleibt bei der Kieselsäure unangegriffen zurück. Diesen abfiltrirten und ausgewaschenen Rückstand trocknet man, wäscht ihn mit ein wenig Aether ab, um etwa die letzten Spuren eines Oeles zu entfernen, und trocknet dann von neuem bei einer über 100° liegenden Temperatur. Der gewogene Rückstand ergiebt das

Gewicht der Kieselsäure und des Graphits. Man erhitzt die Masse im Platintiegel an der Luft, oder noch besser in einem Sauerstoffgasstrome. So verbrennt aller Graphit und nur Kieselsäure bleibt zurück. Von der Gesammtmenge des Kohlenstoffs, welche die Verbrennung ergeben hat, zieht man das unbestimmte Gewicht des Graphits ab, und man erhält das Gewicht des in wirklicher Verbindung im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs.

Bestimmung des Kiesels.

§ 863. Um den Gehalt des Roheisens an Kiesel zu bestimmen, muß es in Chlorwasserstoffsäure gelöst werden; dabei wird der Kiesel in Form von gelatinöser Kieselsäure ausgeschieden; um diese unlöslich zu machen, verdampft man die Lösung zur Trockne, löst wieder in Wasser auf, filtrirt den Rückstand, wäscht ihn aus und erhitzt ihn endlich zum Dunkelrothglühen. Aus dem Gewichte der so erhaltenen Kieselsäure wird der Gehalt des Eisens an Kiesel berechnet.

Oft enthält das Roheisen Schlackentheilchen eingemengt. Die Kieselsäure, welche man dann im Rückstande erhält, kann dann nicht blos vom Kiesel des Roheisens, sondern auch von den dem Roheisen eingemengten Schlackentheilchen herrühren. Die Schlacke der Holzkohlen-Hohöfen wird meistens von jener Säure gar nicht angegriffen, dagegen wird die in den Cokes-Hohöfen fallende Schlacke dadurch mehr oder weniger vollständig aufgeschlossen. Wendet man nun verdünnte Chlorwasserstoffsäure an, so löst diese alles Eisen auf, ohne auf die Schlacke merklich einzuwirken. Aus dem zurückbleibenden Gemenge von Kieselsäure mit Schlackentheilchen zieht man jene durch Aetzkali aus und bestimmt so die Menge des Kiesels im Roheisen.

Bestimmung des Schwefels.

§ 864. Man löst das Roheisen in Königswasser auf; dabei verwandelt sich das Eisen in Eisenchlorid und der Schwefel in Schwefelsäure. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung

fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und berechnet aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt den Schwefelgehalt des Eisens.

Bestimmung des Phosphors.

§ 865. Man löst das Roheisen in Königswasser auf, verdampft dann zur Trockne, um die meiste überschüssige Säure zu verjagen und nimmt die Masse in Wasser auf. Der Phosphor befindet sich in der Auflösung als Phosphorsäure; man versetzt dieselbe mit überschüssigem Kaliumsulfhydrat; und digerirt das Ganze bei fast 100° ein Paar Stunden zusammen. Man filtrirt das abgeschiedene Schwefeleisen und Schwefelmangan. Die Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs einige Zeit gekocht. Man wägt nun genau 1 Decigramm reinen blanken Clavierdraht ab, löst ihn in Königswasser und setzt diese Auflösung der Flüssigkeit zu, worin die Phosphorsäure bestimmt werden soll. Man fällt nun durch überschüssiges Ammoniak alles Eisen als Sesquioxydhydrat; dabei fällt aber auch alle Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd mit nieder. Den bei Luftzutritt geglühten Niederschlag wägt man. Aus 0,1 Gr. metallischem Eisen sollte 0,143 Gr. Eisenoxyd erhalten werden, was der Niederschlag mehr wiegt als 0,143 Gr. wird als Phosphorsäure berechnet, woraus sich leicht der Gehalt des Roheisens an Phosphorsäure ergiebt.

Diese Bestimmung läßt sich aber noch auf eine andere Weise ausführen: die filtrirte Lösung des Roheisens in Königswasser wird mit essigsaurem Natron stark versetzt. Es bildet sich Chlornatrium und freie Essigsäure. Das phosphorsaure Eisenoxyd, $Fe^2O^3 + PO^5$, ist aber unlöslich in Essigsäure und fällt also nieder. Es wird abfiltrirt, ausgewaschen mit siedendem Wasser und nach dem Glühen gewogen. Man kann den Niederschlag wieder in Chlorwasserstoffsäure lösen, mit etwas schwefligsaurem Natron kochen, um das Eisenchlorid zu Eisenchlorür zu reduciren, worauf man eine titrirte Lösung von

übermangansaurem Kali zusetzt, um die Menge des Eisens zu bestimmen. Danach ergiebt sich einfach die Menge der Phosphorsäure im Niederschlage, und folglich die des Phosphors im Roheisen.

Da man das Gewicht des Niederschlags, $Fe^2O^3+PO^5$, kennt, so braucht man nur aus der gefundenen Menge von Eisen zu berechnen, wie viel Eisenoxyd darin enthalten war, wo sich dann ergiebt wie viel Phosphorsäure er enthielt, und folglich auch, wie viel Phosphor das Eisen enthält.

Bestimmung des Mangans.

§ 866. Der Mangangehalt des Roheisens läßt sich leicht nach den oben (§ 803) beschriebenen Verfahrungsarten bestimmen.

Analyse der Hohofen- und Frischschlacken.

867. Die Hohofenschlacken bestehen hauptsächlich aus Doppelsilicaten von Kalk und Thonerde; oft enthalten sie außerdem Silicate von Eisen und Mangan in geringer Menge. Die verschiedenen Frischschlacken sind dagegen Silicate von Eisen und Mangan, mit denen indessen auch Silicate von Thonerde, Kalk und Kali in geringer Menge verbunden sein können, die dann meistens aus der Asche des Brennstoffs gebildet sind. Die Frischschlacken werden von concentrirter Chlorwasserstoffsäure leicht aufgeschlossen; die meisten Hohofenschlacken aber nicht. Man führt ihre Analyse nach den beim Glase (§ 704) beschriebenen Verfahren bei der Analyse von Silicaten aus. Da die Frischschlacken durch Chlorwasserstoffsäure für sich allein schon aufgeschlossen werden können, so ist es natürlich überflüssig sie mit kohlensaurem Natron zu schmelzen oder in Fluorwasserstoffsäure aufzulösen.

Allgemeine Bemerkungen über die Zusammensetzung von Stabeisen, Roheisen und Stahl.

§ 868. Unter der Härte des Stabeisens versteht man den Widerstand, den es äußeren Eindrücken beim Ritzen, Schneiden, Bohren oder Hämmern entgegensetzt. Eisen aus verschiedenen

Hütten zeigt diese Eigenschaft in sehr verschiedenem Grade. Das Eisen, was leicht vom Hammer einen Eindruck annimmt, ist gewöhnlich biegsam und zähe. Trotz seiner vortrefflichen Beschaffenheit kann es nicht zu allen Zwecken mit Vortheil angewandt werden. Man zieht meistens das Eisen vor, welches zugleich zähe und hart ist. Das beste Eisen ist dasjenige, welches eine große Härte besitzt, ohne brüchig zu sein, d. h. ohne unter dem Hammer leicht Risse und Spalten zu bekommen.

Rothbrüchig nennt man das Stabeisen, welches leicht Risse und Sprünge bekommt, wenn es heiß gehämmert wird. Gewöhnlich ist es ein geringer Schwefelgehalt, welcher das Eisen rothbrüchig macht; schon $\frac{1}{10000}$ Schwefel im Eisen vermag dies zu bewirken.

Kaltbrüchig nennt man dagegen das Stabeisen, was in der Kälte leicht unter dem Hammer zerspringt. Der Phosphor ist es, welcher, wenn er über 0,5% im Eisen beträgt, diese üble Eigenschaft hervorbringt. Geringere Mengen von Phosphor machen das Metall nur härter, ohne übrigens auf seine gute Beschaffenheit nachtheilig einzuwirken.

Der Gehalt an Kohlenstoff im Stabeisen kann bis zu 0,25% steigen, ohne daß das Eisen die charakteristische Eigenschaft des Stahls bekommt beim Härten bedeutende Härte zu erlangen. Bei 0,6% Kohlenstoff geht das Stabeisen in hartes Eisen (Stahleisen) über; es giebt nach dem Härten am Quarz Feuer. Uebrigens ist die Kohlenstoffmenge, welche das weiche Eisen in hartes Eisen verwandelt, je nach der Reinheit dieses Metalles sehr verschieden; es ist um so mehr Kohle erforderlich, je reiner das Eisen sonst ist; enthält aber das Metall etwas Schwefel und Phosphor, so kann schon viel weniger Kohle das Eisen hart machen.

Der Gerbstahl, welcher für schneidende Instrumente sowohl die gehörige Härte als auch Festigkeit darbietet, enthält 1,0—1,5% Kohlenstoff. Bei stärkerem Gehalt an Kohlenstoff erlangt der Stahl noch größere Härte, aber er verliert an Zähigkeit und vorzüglich an Schweißbarkeit. Stahl mit 1,75% Kohlenstoff läßt sich bei keiner Temperatur mehr schweißen.

Eisen, mit 2% Kohlenstoff verbunden, läßt sich unter dem Hammer nicht mehr schmieden. Man kann diese Eigenschaft als Unterscheidungsmittel zwischen Stahl und Roheisen betrachten; so daß also alles Eisen, was mehr als 1,9% Kohlenstoff enthält, nicht mehr zum Stahl, sondern zum Roheisen gehört.

Der Gußstahl, welcher 1,9—2% Kohlenstoff enthält, läßt sich nicht mehr schmieden, aber es scheidet sich aus ihm selbst beim langsamsten Erkalten niemals Graphit aus. Erst wenn wenigstens 2,5% Kohlenstoff mit dem Eisen verbunden sind, scheidet sich beim langsamen Erkalten Graphit aus. Die Beschaffenheit des Roheisens hängt nicht sowohl von der Gesammtmenge des darin enthaltenen Kohlenstoffs ab, als vielmehr von derjenigen Menge desselben, welche darin innig mit dem Eisen verbunden ist. Das graue Roheisen enthält oft nur 2—2,5% Kohle in inniger Verbindung, die übrige Kohlenmenge findet sich in der ganzen Masse in Form kleiner graphitartiger Blättchen zerstreut. Graues Roheisen schmilzt erst bei höherer Temperatur als weißes, und geht plötzlich aus dem flüssigen Zustande in den festen über; während das geschmolzene weiße Roheisen vor dem völligen Erstarren breiartig wird. Wahrscheinlich liegt hierin der Grund davon, daß sich weißes Roheisen leichter frischen läßt als graues Roheisen von gleich großem Kohlengehalte. Man sucht eben deshalb, wenn es die Reinheit des Erzes und des Brennmaterials gestattet, zum Frischen weißes Roheisen zu erhalten; bei unreinem Erz und Brennmaterial ist man freilich genöthigt die Temperatur des Hohofens viel höher zu halten, wo sich dann graues Roheisen erzeugt, falls man dasselbe nicht, so wie es aus dem Ofen kommt, plötzlich abkühlt.

Durch plötzliches Erkalten verwandelt sich graues Roheisen in weißes, und umgekehrt wird weißes Roheisen durch sehr starkes Erhitzen und langsame Abkühlung in graues verwandelt.

Chrom.

Aequivalent: Cr = 328,0

§ 869. Das Chrom erhält man in Verbindung mit etwas Kohlenstoff, wenn man Chromsesquioxyd, mit 15—20% Kohlenpulver innig gemengt, in einem Kohlentiegel im Gebläsefeuer erhitzt. Das kohlehaltige Metall bildet dann einen festen aber porösen und nicht geflossenen Klumpen. Diese Metallmasse wird im Stahlmörser fein gepulvert, mit ein paar Procent grünem Chromoxyd innig gemengt und fest in einen Porcellantiegel eingestampft; dieser wird mit seinem Deckel in einen mit Kohle ausgeschlagenen Thontiegel gesetzt und so im Gebläsefeuer möglichst stark erhitzt. Die vorher mit dem Metall verbundene Kohle wird durch den Sauerstoff des beigemengten Oxydes verbrannt und man erhält ein reineres Metall als eine gesinterte Masse. Es ist spröde; es kann aber polirt werden und nimmt dann einen schönen Metallglanz an. Es ist sehr hart und ritzt das Glas leicht. Seine Dichtigkeit ist ungefähr 6,0. An trockner Luft oxydirt es sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber leicht beim Dunkelrothglühen. In Chlorwasserstoff- und in verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffgasentwickelung auf.

Reines metallisches Chrom läßt sich in Form eines dunkelgrauen Pulvers erhalten, wenn man das violette Chromchlorid durch Kalium zersetzt. In dieser Form ist das Metall aber sehr leicht oxydirbar; beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich schon vor dem Dunkelrothglühen und verbrennt zu grünem Oxyde.

Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff.

§ 870 Chrom und Sauerstoff bilden mit einander folgende Verbindungen:

1) Chromoxydul, CrO, isomorph mit Eisenoxydul FeO.

2) Chromsesquioxyd Cr^2O^3, isomorph mit Thonerde, Al^2O^3, und Eisenoxyd, Fe^2O^3;

3) Chromoxydoxydul, Cr^3O^4, entsprechend dem Magneteisen Fe^3O^4; so wie dieses aber richtiger $FeO+Fe^2O^3$ bezeichnet wird, so ist auch für das Chromoxydul die richtige Formel $CrO+Cr^2O^3$;

4) Chromsäure, CrO^3, entsprechend der Eisensäure, FeO^3 und der Mangansäure MnO^3;

5) Chromsuperoxyd CrO^2, welches aber richtiger als chromsaures Chromoxydul, $CrO+CrO^3$, zu betrachten ist.

6) Ueberchromsäure, Cr^2O^7, entsprechend der Uebermangansäure, Mn^2O^7.

Chromoxydul, CrO.

§ 871. Das Chromoxydul wird erhalten durch Fällung des blauen Chromchlorürs mit Kali. Es fällt dann dunkelbraunes Oxydulhydrat nieder, welches aber so große Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, daß es sogleich das Wasser zersetzt, so wie es in Freiheit gesetzt ist; es entweicht Wasserstoffgas und man erhält ein braunes Pulver, das Hydrat des Oxydoxyduls, Cr^3O^4, dessen rationelle Formel, entsprechend dem Magneteisen, $CrO+Cr^2O^3$, ist. Bei 100° erfolgt diese Oxydation des Oxyduls sehr rasch. Wird das Hydrat dieses Oxydes, $CrO+Cr^2O^3$, in einem verschlossenen Glasrohr erhitzt, so zerfällt es in Wasserstoffgas und grünes Chromoxyd.

Die Zusammensetzung des Chromoxyduls hat zwar nicht direkt bestimmt werden können, nach der Analyse des Chromchlorürs ist die Zusammensetzung des Oxyduls folgende:

1 Aeq.	Chrom	328,0	76,64
1 „	Sauerstoff	100,0	23,36
1 „	Chromoxydul	428,0	100,00

Chromsesquioxyd, Cr^2O^3.

§ 872. Das Chromsesquioxyd, gewöhnlich nur Chromoxyd genannt, kann auf sehr verschiedenen Wegen erhalten werden:

1) Durch Erhitzung von chromsaurem Quecksilberoxydul, $Hg^2O + CrO^3$; es entwickelt sich dabei Sauerstoff, Quecksilber destillirt und Chromoxyd bleibt als grünes Pulver zurück:

$$2(Hg^2O + CrO^3) = Cr^2O^3 + 4Hg + 5O.$$

2) Man erhitzt in einem Tiegel ein Gemenge von

1 Th. saurem chromsauren Kali,
1½ Th. Salmiak,
1 kohlensaurem Kali.

Dabei entsteht Chlorkalium und Chromoxyd, während sich der bei Zersetzung der Chromsäure freiwerdende Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser verbindet, welches nebst kohlensaurem Ammoniak und Stickgas entweicht:

$$(KO + 2CrO^3) + (KO + CO^2) + 2NH^4Cl = 2KCl + Cr^2O^3 + 4HO + N + (NH^4O + CO^2).$$

Aus der geschmolzenen Masse wird mit Wasser das Chlorkalium ausgezogen, wo dann das Chromoxyd zurückbleibt.

3) Man erhitzt bei mäßigem Feuer in einem thönernen Tiegel oder in einer Retorte 2 Th. saures chromsaures Kali mit 1 Th. Schwefel. Dieser letztere bildet, mit der Hälfte des Sauerstoffs der Chromsäure, Schwefelsäure, die sich mit dem Kali verbindet:

$$(KO + 2CrO^3) + S = Cr^2O^3 + (KO + SO^3).$$

Man muß hiebei indessen überschüssigen Schwefel anwenden, weil sich ein Theil desselben verflüchtigt, ohne auf das chromsaure Salz zu wirken. Den Rückstand wäscht man mit Wasser aus; den Schwefel der etwa noch mit dem Oxyde gemengt zurückbleibt verjagt man durch Glühen bei Luftzutritt.

4) Durch Glühen von saurem chromsauren Kali in einem Kohlentiegel erhält man kohlensaures Kali und Chromoxyd, was sich leicht auswaschen läßt:

$$2(KO + 2CrO^3) + 3C = 2(KO + CO^2) + CO^2 + 2Cr^2O^3.$$

5) Man erhitzt saures chromsaures Kali zum Weißglühen;

dabei wird die Hälfte der Chromsäure in Sauerstoff und Chromoxyd zerlegt; das dabei entstandene neutrale chromsaure Kali wird durch Wasser ausgezogen:

$$2(KO+2CrO^3)=Cr^2O^3+3O+2(KO+CrO^3).$$

In diesem Falle erhält man das Chromoxyd in grünen krystallinischen Blättchen.

6) Man erhitzt chromsaures Kali in einem Strom von Chlorgas zum Rothglühen; es bildet sich Chlorkalium und die Chromsäure zerfällt in Chromoxyd und Sauerstoff:

$$2(KO+\dot{C}rO^3)+2Cl=2KCl+Cr^2O^3+3O.$$

So erhält man das Chromoxyd in grünen krystallinischen Blättchen.

7) Man erhält es endlich in kleinen rhomboëdrischen Krystallen isomorph mit der natürlich krystallisirten Thonerde, dem Corund, wenn man die Dämpfe der später näher zu beschreibenden Chlorochromsäure, $CrClO^2$, durch ein zum Glühen erhitztes Glasrohr leitet:

$$2CrClO^2=Cr^2O^3+2Cl+O.$$

Die Krystalle, welche sich auf den Wänden des Rohrs absetzen, erreichen oft eine Größe von 1—2 Millimeter. Sie sind sehr glänzend und von so dunkelgrüner Farbe, daß sie fast schwarz erscheinen. Sie sind eben so hart wie Corund und ritzen das Glas leicht. Ihre Dichte ist 5,21.

Durch Erhitzen für sich läßt sich das Chromoxyd nicht zerlegen. Durch Wasserstoffgas wird es auch bei der höchsten Temperatur unserer Oefen nicht reducirt. Von Kohle wird es im Gebläsefeuer reducirt, aber nur da, wo es mit Kohle in Berührung ist und es muß deßhalb die Kohle mit dem Oxyde innig gemischt werden. Durch Erhitzen im Schwefelgase wird es selbst bei Weißglühhitze nicht verändert; dagegen wird es durch Glühen im Dampfe von Kohlensulfid zersetzt und in Schwefelchrom verwandelt.

Glasflüsse werden durch Chromoxyd grün gefärbt.

Nach starkem Glühen löst sich das Chromoxyd selbst in concentrirten Säuren nur höchst schwierig auf. Um die Chrom=

oxydsalze darzustellen, muß man das frischgefüllte Oxydhydrat in den Säuren auflösen.

Das Hydrat des Chromsesquioxydes erhält man durch Fällung des Chromchlorids, Cr^2Cl^3, mit Ammoniak; es bildet einen graublauen, gelatinösen Niederschlag, der mit kochendem Wasser ausgewaschen werden muß. Das hiezu nöthige Chromchlorid, Cr^2Cl^3, erhält man durch Zersetzung von doppelt chromsaurem Kali mittelst schwefliger Säure bei Gegenwart von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Wenn man in eine heiße und concentrirte Auflösung von doppelt chromsaurem Kali, die mit Chlorwasserstoffsäure versetzt ist, schweflige Säure leitet, so geht die orangegelbe Farbe der Lösung durch braun in ein schönes Smaragdgrün über. Wenn die Lösung stark nach schwefliger Säure riecht, selbst noch nach mehrstündigem Stehn in einer verschlossenen Flasche, so hat die Zersetzung vollständig statt gefunden.

Das Chromoxydhydrat löst sich leicht in Säuren auf; auch das Oxyd, was bei Austreibung des Hydratwassers bei möglichst gelinder Hitze zurückbleibt, zeigt noch die Leichtlöslichkeit; erhitzt man dann aber stärker, so tritt noch bevor das Oxyd rothglühend ist, in demselben eine plötzliche Feuererscheinung ein und das Oxyd ist nun fast unlöslich in Säuren geworden.

§ 873. Das Chromsesquioxyd kann sich mit starken Basen verbinden. Eine derartige Verbindung ist das gewöhnliche Chromerz; das Chromoxyd ist darin mit Eisenoxydul verbunden; seine Formel ist $FeO + Cr^2O^3$; es ist der sogenannte Chromeisenstein. Er findet sich bisweilen krystallisirt in Oktaëdern, also in derselben Form wie der Magneteisenstein $FeO + Fe^2O^3$. und der Spinell, $MgO + Al^2O^3$, die ähnliche Formeln haben Gewöhnlich bildet der Chromeisenstein aber derbe, dunkelgraue fettglänzende Massen.

Chromsäure, CrO^3.

§ 874. Um die Chromsäure darzustellen mengt man eine bei 50—60° gesättigte Lösung von doppelt chromsaurem Kali

mit ihrem anderthalbfachen Gewichte von concentrirter Schwefelsäure, die allmählig in kleinen Portionen zugesetzt wird. Es bildet sich saures schwefelsaures Kali, was in Auflösung bleibt, aber beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung lange rothe Nadeln von Chromsäure aus. Wenn die Lösung erkaltet ist, so gießt man die Lösung ab, die Krystalle läßt man auf einem mit Asbest verstopften Trichter abtropfen. Man breitet sie dann auf einem Stück nicht glasirten Porzellan aus, welches die noch darin zurückgehaltene Flüssigkeit einsaugt. Zur Reinigung löst man sie in Wasser auf, versetzt die Lösung mit so viel chromsaurem Baryt als nöthig ist, um die Schwefelsäure zu binden, worauf die filtrirte Flüssigkeit im luftleeren Raume verdampft wird.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Chromsäure schön roth, beim Erhitzen ist sie fast schwarz. Schon vor der Rothglühhitze zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff. Die Chromsäure ist sehr leicht löslich und zerfließlich; ihre wässrige Lösung ist orangegelb.

Die Chromsäure ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Tröpfelt man etwas absoluten Alkohol auf Chromsäure, so wird diese plötzlich in Chromoxyd verwandelt, wobei eine so bedeutende Wärme-Entwickelung eintritt, daß sich der Alkohol oft entzündet. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme die Chromsäure in Sauerstoffgas und in Chromsesquioxyd, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet. Man bereitet zuweilen in Laboratorien Sauerstoffgas auf die Art, daß man doppelt chromsaures Kali mit seinem gleichen Gewichte von concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Chlorwasserstoffsäure zersetzt die Chromsäure; unter Entwickelung von Chlorgas enthält man eine Lösung von Chromchlorid:

$$2\,CrO^3 + 6HCl = Cr^2Cl^3 + 6\,HO + 3\,Cl.$$

§ 875. Die Chromsäure scheint sich mit dem Chromoxyde in mehreren Verhältnissen verbinden zu können. Leitet man in eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali schweflige Säure bis die Flüssigkeit braun geworden ist, und fällt dann

mit Ammoniak, so erhält man einen ochergelben Niederschlag, der durch kochendes Wasser allmählig in Chromsäure und in Chromoxydhydrat zerlegt wird. Eine ähnliche Verbindung erhält man durch Zersetzung des salpetersauren Chromoxydes in mäßiger Hitze; es bleibt dabei eine schwammige braune Masse zurück, deren Zusammensetzung der Formel CrO^2 entspricht, die aber richtiger wohl $Cr^2O^3 + CrO^3$ geschrieben wird.

Ueberchromsäure.

§ 876. Wenn man eine Lösung von Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, so erhält man eine schön blaue Lösung. Durch Schütteln mit Aether wird die Lösung entfärbt und der Aether färbt sich blau. Es ist bisher nicht gelungen, diese höchst unbeständige Verbindung abzuscheiden; man hat noch nicht einmal ihre Verbindung mit den Metalloxyden darstellen können. Ihre wahrscheinliche Formel ist Cr^2O^7.

Chromoxydulsalze.

§ 877. Das Chromoxydul, CrO, ist eine kräftige Basis, dennoch kennt man nur wenige Salze desselben, weil es schwer fällt, dieselben rein und unverändert zu erhalten; sie ziehen nämlich sehr begierig an der Luft Sauerstoff an und gehen so in Chromoxydsalze über. Nur das essigsaure Chromoxydul und das schwefelsaure Chromoxydulkali sind näher untersucht. Um die charakteristischen Reaktionen der Chromoxydulsalze kennen zu lernen, bedient man sich am zweckmäßigsten des Chromchlorürs; die Merkmale für diese Verbindungen sind folgende:

Man fällt zuerst braunes Chromoxydulhydrat, was sich aber sogleich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in hellbraunes Chromoxydoxydul verwandelt. Von Schwefelwasserstoff werden sie nicht gefällt. Ammonsulfhydrat fällt sie schwarz. Quecksilberchlorid giebt damit einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Oxydirende Substanzen, wie Chlor, Salpetersäure u. s. w. verwandeln diese Salze gleich in Salze des Chromsesquioxydes.

Chromsesquioxydsalze.

§ 878. Das Chromsesquioxyd gehört, ähnlich wie das Eisensesquioxyd, zu den schwächeren Basen. Die Salze dieses Oxydes treten in zwei verschieden gefärbten Modificationen auf; die der ersten sind violett, die der zweiten sind grün gefärbt. Man kennt mit mehreren Säuren beide Modificationen, mit einigen kennt man nur die violette, mit anderen nur die grüne Modification.

Das schwefelsaure Chromsesquioxyd kennt man in der grünen und violetten Modification. Ammoniak erzeugt im grünen einen blaugrauen Niederschlag, der sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe löst; im violetten Salze giebt Ammoniak einen grünlichgrauen Niederschlag, der sich in Schwefelsäure ebenfalls mit grüner Farbe löst.

Kali und Natron geben blaugraue oder bläulichgraue Niederschläge, die sich in der Kälte in überschüssigem Alkali mit grüner Farbe lösen; beim Kochen der Lösung wird jedoch das Oxydhydrat wieder gefällt.

Kohlensaure Alkalien geben einen grünlichen im Ueberschuß des Alkali ziemlich löslichen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff erzeugt in ihnen keine Veränderung. Ammoniumsulfhydrat fällt Sesquioxydhydrat.

Die Salze des Chroms, sowohl die des Oxydes als die des Sesquioxydes, geben vor dem Löthrohr mit Borax geschmolzen, ein schön grünes Glas. Mit kohlensauren oder besser mit salpetersauren Alkalien geschmolzen, geben sie chromsaure Alkalien, die man an der höchst intensivgelben Farbe ihrer Lösungen erkennt.

Salpetersaures Chromsesquioxyd.

§ 879. Das Chromoxydhydrat löst sich leicht in Salpetersäure; die grüne Lösung giebt nach dem Verdampfen ein sehr leicht lösliches grünes Salz. Beim Erhitzen wird es leicht zersetzt. Bei mäßigem Erhitzen giebt es einen braunen Körper, das chromsaure Chromoxyd, $Cr^2O^3 + CrO^3$.

Schwefelsaures Chromsesquioxyd.

§ 880. Das neutrale schwefelsaure Chromsesquioxyd, $Cr^2O^3+3SO^3$, ist von drei verschiedenen Farben erhalten: violett, grün und roth. Diese Farben scheinen drei Modificationen des Salzes zu entsprechen.

Das violette Salz erhält man, indem man 8 Th. Chromoxydhydrat bei 100° getrocknet, und 8—10 Th. concentrirte Schwefelsäure in einer unvollkommen verschlossenen Flasche mehrere Wochen stehen läßt. Die anfangs grüne Lösung wird allmählig blau, nach einiger Zeit setzt sich eine grünlich blaue krystallinische Masse ab. Diese Masse löst man dann in Wasser und fällt sie durch Alkohol als ein blau violettes Pulver. Man kann dies Pulver in ganz schwachem Alkohol lösen und die Lösung freiwillig verdunsten lassen, so erhält man kleine reguläre Oktaeder, deren Formel ist: $Cr^2O^3+3SO^3+15HO$.

Das grüne Salz erhält man durch Lösung des Chromoxydhydrates in concentrirter Schwefelsäure bei 50—60°. Auch durch Kochen der violetten Lösung erhält man diese grüne Modification. Bei raschem Verdunsten giebt die Lösung ein grünes krystallinisches Salz von derselben Zusammensetzung wie das violette Salz. Das grüne Salz löst sich in Alkohol leicht mit blauer Farbe, während das violette Salz darin unlöslich ist. Während das grüne Salz in der Kälte durch Barytlösungen nur unvollständig und erst beim Kochen vollständig zersetzt wird fällen Barytsalze aus dem violetten Salze schon in der Kälte leicht alle Schwefelsäure vollständig aus.

Erhitzt man das violette oder das grüne Salz bei 200° mit überschüssiger Schwefelsäure, so erhält man eine hellgelbe Masse, die nach dem Verdampfen rothes neutrales schwefelsaures Chromoxyd hinterläßt. Im wasserfreien Zustande ist dies Salz unlöslich in Wasser, selbst in verdünnten Säuren nur schwerlöslich.

Chromalaun.

§ 881. Schwefelsaures Chromsesquioxyd und schwefelsaure Thonerde sind mit einander isomorph, deßhalb kann die letztere

durch erstes in den Alaunen ersetzt werden. Die krystallisirbaren Chromalaune enthalten die violetten Modifikationen des schwefelsauren Chromoxydes. Man kennt drei Chromalaune, die in schönen Krystallen erhalten werden können:

Kalichromalaun . . . . $Cr^2O^3.3SO^3+KO.SO^3+24HO$.
Natronchromalaun . . . . . $Cr^2O^3.3SO^3+NaO.SO^3+24HO$.
Ammoniakchromalaun . . . $Cr^2O^3.3SO^3+NH^4O.SO^3+24HO$.

Man bereitet den Chromalaun durch Erhitzung einer Mischung von saurem chromsaurem Kali mit verdünnter Schwefelsäure und einem reducirenden Körper, wie Zucker, Alkohol u. s. w. Oder man leitet einen Strom von schwefliger Säure durch die Lösung. Sie giebt dann beim freiwilligen Verdampfen oder, falls sie concentrirt war, schon beim Erkalten große dunkelrothviolette Krystalle, die wie beim gewöhnlichen Alaun reguläre Oktaeder darstellen. Sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich, unlöslich in Alkohol. Ihre Lösung erscheint schmutzig violett. Beim Erhitzen bis auf 80° wird sie grün, worauf dann durch Abdampfen kein krystallisirter Alaun mehr erhalten wird, sondern eine amorphe grüne Masse, die zwar noch die Zusammensetzung, aber nicht die Eigenschaften des Chromalauns besitzt. Dasselbe Produkt erhält man, wenn man eine Auflösung des grünen schwefelsauren Chromoxydes mit schwefelsaurem Kali eindampft.

Chromsaure Salze.

§ 882. Die Chromsäure kann sich fast mit allen Basen verbinden; ihre Salze mit den Alkalien sind wohl krystallisirbar und isomorph mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen. Strontian, Kalk und Magnesia geben damit lösliche Salze, die der übrigen Metalloxyde sind unlöslich oder schwer löslich.

Mit den Alkalien bildet die Chromsäure zwei Reihen von Salzen, die neutralen (Chromate) und die zweifach chromsauren Salze (Bichromate). Die neutralen sind hellgelb, die sauren sind orangeroth. Die in Wasser löslichen chromsauren Salze lassen sich schon an der sehr intensiv gelben Farbe ihrer Lösungen erkennen, die noch bei sehr großer Verdünnung sicht-

bar ist; aber auch ihre Niederschläge mit sehr verschiedenen Metallsalzen sind durch ihre Farben sehr charakteristisch. Mit Blei- und Wismuthsalzen erhält man einen gelben, mit Quecksilbersalzen einen rothen und mit Silbersalzen einen dunkler rothen Niederschlag. Beim Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure geben die chromsauren Salze eine grüne Lösung von Chromsesquichlorür.

Chromsaures Kali.

§ 883. Die Verbindungen der Chromsäure mit Kali sind die wichtigsten Produkte des Chroms; sie werden zum Färben in großer Menge verbraucht. Zur Darstellung des chromsauren Kali bedient man sich des Chromerzes, des Chromeisensteins (§ 873). Das durch Schlämmen von quarzigen und thonigen Theilen befreite Erz wird als feines Pulver mit kohlensaurem Kali und oft mit etwas Salpeter in einem Glühofen erhitzt; dabei wird es beständig umgerührt, um die Oxydation zu befördern. Es bildet sich dann chromsaures Kali; aber zugleich verbindet sich etwas Kali mit Kieselsäure und mit Thonerde. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welches das lösliche alkalische Salz auszieht. Man versetzt die Lösung nun mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder, will man die Kieselsäure recht vollständig abscheiden, mit Essigsäure, bis die Lösung saurer reagirt; die Kieselsäure setzt sich ab und das neutrale chromsaure Kali verwandelt sich in das saure Salz, welches nun krystallisirt und durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Das saure chromsaure Kali bildet schön rothe Krystalle. Es schmilzt vor der Glühhitze unzersetzt. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich in neutrales Salz, in Chromsesquioxyd und Sauerstoffgas. Die Krystalle sind wasserfrei; zur Auflösung fordern sie 10 Th. kaltes Wasser, von kochendem Wasser erfordern sie aber viel weniger.

Aus dem sauren Salze erhält man das neutrale durch Neutralisation des ersteren mit kohlensaurem Kali, bis die Lösung hellgelb wird. Man erhält daraus durch Verdunsten wasserfreie hellgelbe Krystalle, deren Form dieselbe

ist, wie die des schwefelsauren Kali. Das neutrale chromsaure Kali ist in Wasser sehr leicht löslich; schon 1 Th. kaltes Wasser löst mehr als 2 Th. Salz auf, heißes Wasser noch mehr. Die Auflösung dieses neutralen Salzes bläut die geröthete Lakmustinktur.

Das neutrale chromsaure Natron ist sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung erhält man Krystalle, deren Formel ist: $NaO.CrO^3+10HO$; sie sind isomorph mit dem schwefelsauren Natron, $NaO.SO^3+10HO$.

Saures chromsaures Chlorkalium oder chlorchromsaures Kali.

§ 884. Wenn man eine Auflösung von saurem chromsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure sieden läßt, bis die Entwickelung von Chlorgas anfängt, so erhält man eine braune Flüssigkeit, die beim Erkalten schön orangefarbene Krystalle von einem Salze absetzt, was man seiner Zusammensetzung nach als saures chromsaures Chlorkalium, $KCl.2CrO^3$, betrachten kann, aber auch als saures chromsaures Kali, worin statt des einen Aeq. Chromsäure CrO^3 ein Aeq. Chlorochromsäure CrO^2Cl enthalten ist. In diesem Falle ist seine Formel $KO.(CrO^3+CrO^2Cl)$

Chlorochromsäure.

§ 885. Um diese Säure CrO^2Cl zu erhalten, schmilzt man zuerst in einem irdenen Tiegel 10 Th. Kochsalz und 17 Th. saures chromsaures Kali zusammen. Man gießt die Masse auf eine Eisenplatte aus und zerstößt sie dann zu kleinen Stücken; diese trägt man dann in eine Glasretorte mit 30 Th. concentrirter Schwefelsäure ein. Die Zersetzung beginnt sogleich von selbst, erst gegen das Ende erwärmt man gelinde. In der Vorlage verdichtet sich eine blutrothe Flüssigkeit, man muß sie jedoch gut mit Eis und Schnee abkühlen und in Glasröhren aufbewahren, die vor der Lampe zugeschmolzen sind. Ihre Dichtigkeit ist 1,71. Sie siedet bei 120°. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich sogleich in Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure: $CrO^2Cl+HO=CrO^3+HCl$.

Schwefelchrom.

§ 886. Wenn man den Dampf von Schwefelkohlenstoff durch eine glühende Porcellanröhre über Chromoxyd strömen läßt, so verwandelt sich dieses in krystallinische graphitähnliche Blättchen von Schwefelchrom Cr^2S^3.

Verbindung des Chroms mit Stickstoff.

§ 887. Man erhält eine Verbindung des Chroms mit Stickstoff, wenn man Chromchlorid, Cr^2Cl^3 in einem Strome von trocknem Ammoniakgas erhitzt. Es stellt ein braunes Pulver dar, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht verändert, beim Erhitzen an derselben aber leicht zu Chromoxyd verbrennt.

Verbindungen des Chroms mit Chlor.

§ 888. Chrom und Chlor bilden mit einander zwei Verbindungen: ein Chlorür CrCl, entsprechend dem Oxydul CrO und ein Sesquichlorür (Chromchlorid) Cr^2Cl^3, entsprechend dem Sesquioxyde Cr^2O^3; dieses kann in zwei verschiedenen Modificationen existiren.

Das Chromchlorür, CrCl, erhält man, indem man wasserfreies Chromchlorid in einem Strome von Wasserstoffgas in einer Porcellanröhre zum Rothglühen erhitzt. Das Chromchlorür ist weiß. Es löst sich in Wasser mit blauer Farbe. An der Luft absorbirt es rasch Sauerstoff; das Chromchlorür verwandelt sich dabei in Chromoxychlorür, Cr^2Cl^2O. Aehnlich dem Eisenchlorür, so wie dem schwefelsauren Eisenoxyde absorbirt auch das Chromchlorür in wässriger Lösung eine große Menge von Stickoxydgas.

§ 889. Das Chromsesquichlorür, gewöhnlich Chromchlorid genannt, Cr^2Cl^3, erhält man wasserfrei, wenn man ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in einem Strome von Chlorgas erhitzt; wobei man ganz ähnlich verfährt, wie bei der

Bereitung des Chloraluminium (§ 604). Das Chromchlorid setzt sich im anderen Theil des Rohrs in pfirsichblüthrothen krystallinischen Täfelchen ab. Dies wasserfreie Chlorid wird von kaltem Wasser durchaus nicht angegriffen; mit siedendem Wasser giebt es mit der Zeit eine grüne Lösung. Wenn man aber dem kalten Wasser nur eine sehr geringe Menge von Chromchlorür zusetzt so löst sich das Chlorid sogleich im Wasser unter Wärmeentwickelung auf und giebt eine grüne Lösung, die identisch mit der ist, welche man durch Auflösung des Chromoxydhydrats in Chlorwasserstoffsäure erhält. Die geringste Menge von Chromchlorür, schon $\frac{1}{10000}$ genügt, um diese merkwürdige Wirkung hervorzubringen.

Wenn man Chromoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure löst und die grüne Lösung verdampft, so bleibt eine grüne zerfließliche Salzmasse zurück; in trockner Luft ausgetrocknet, entspricht sie der Formel Cr^2Cl^3+9HO. Beim Erhitzen entweicht Wasser, Chlorwasserstoff und im Rückstande bleibt Chromoxydchlorür. Man hat diese Verbindung auch wohl als eine Verbindung von Chromoxyd mit Chlorwasserstoff betrachtet, nach der Formel: $Cr^2Cl^3.3HCl+6HO$. Wird das wasserhaltige Chlorid in einem Strome von trocknem Salzsäuregas erhitzt, so verliert es nur sein Wasser und verwandelt sich in wasserfreies violettes Chlorid.

Wenn man die Auflösung des violetten schwefelsauren Chromoxydes mit Chlorbaryum fällt, so bleibt violettes Chromchlorid in Lösung, welches in seiner Zusammensetzung ganz mit dem grünen übereinkommt. Diese beiden Modificationen verhalten sich aber nicht gleich. Aus der Lösung des grünen Chlorides läßt sich durch salpetersaures Silber der Clorgehalt in der Kälte und sogleich nur zu $\frac{2}{3}$ ausscheiden; während aus dem violetten alles Chlor sogleich gefällt wird. Durchs Kochen wird das violette Chlorid rasch in grünes verwandelt.

Bestimmung des Chroms und Scheidung desselben von den bisher betrachteten Metallen.

§ 890. Das Chrom wird fast immer als grünes Oxyd bestimmt. Man verwandelt deshalb das Chrom in Chlorid oder

schwefelsaures Oxyd und fällt die siedende Lösung mit Ammoniak. Der ausgewaschene Niederschlag wird in einem bedeckten Platintiegel geglüht.

Ist das Chrom in einer Auflösung als Chromsäure vorhanden, so fällt man dieselbe mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, das erhaltene chromsaure Quecksilberoxydul wird in einem Platintiegel geglüht, worauf reines Chromoxyd zurückbleibt. Man kann die Chromsäure auch in Sesquichlorür verwandeln, indem man die Lösung mit Chlorwasserstoff erhitzt, und einen Strom von schwefliger Säure hindurchleitet; es wird dann das Chromoxyd mit Ammoniak gefällt.

Befinden sich in der Chromoxydsalzlösung noch Salze der Alkalien oder alkalischen Erden, so fällt man die siedende Lösung mit Ammoniak und filtrirt möglichst rasch, um die Entstehung und Fällung von Carbonaten der alkalischen Erden in Folge einer Anziehung von Kohlensäure aus der Luft durch das Ammoniak zu verhüten. Enthält die Lösung auch Magnesia, so muß man zuerst soviel Salmiak zusetzen, daß die Magnesia durch das Ammoniak nicht gefällt wird. Man könnte auch das Chromoxyd sammt den alkalischen Erden mit kohlensaurem Natron fällen und nachher diesen Gesammtniederschlag im Platintiegel mit kohlensaurem Natron schmelzen. Durch Auflösen dieser Masse in Wasser erhielte man chromsaures Natron, womit man dann, wie oben angegeben ist, verfahren könnte.

Von der Thonerde trennt man das Chromoxyd durch Kochen mit Aetzkali, und die Thonerde löst sich auf.

Vom Mangan löst man das Chrom dadurch, daß man vor der Fällung mit Ammoniak eine genügende Menge von Salmiak zusetzt, so daß kein Manganoxydul gefällt wird; im Kochen fällt das Chromoxyd vollständig nieder.

Von den Eisenoxyden trennt man das Chrom durch Schmelzen des Gemenges durch Aetzkali im Silbertiegel. Bei der nachherigen Behandlung mit Wasser erhält man chromsaures Kali in der Lösung und Eisenoxyd im Rückstande.

Kobalt.

Äquivalent: Co=369,0.

§ 891. Reines metallisches Kobalt erhält man durch Reduktion seiner Oxyde in einem Strome von Wasserstoffgas. Das so erhaltene pulverförmige Metall ist aber eben so pyrophorisch, als das auf gleiche Weise erhaltene Eisen; es entzündet sich, sowie es mit der Luft in Berührung kommt. In einem dichteren und weniger oxydabeln Zustande erhält man das Metall, wenn man die Reduktion in einem Porzellanrohr im Glühofen ausführt. Die Kobaltoxyde sind darin den Eisenoxyden ähnlich, daß sie sich auf dem Wege der Cämentation in Berührung mit Kohle leicht reduciren lassen. Stampft man Kobaltoxyde in einen Kohlentiegel und erhitzt diesen im Gebläsefeuer, ganz wie bei der Eisenprobe (§ 858), so erhält man einen geflossenen Metallkuchen von Kohlenkobalt. Dies Kohlenkobalt ist grau, von ähnlichem Glanz wie Roheisen; es ist sehr wenig geschmeidig, unter dem Hammer zerspringt es. Reines und geflossenes Kobalt läßt sich nach einem Verfahren erhalten, was beim Eisen nicht gelingt: Man stampft oxalsaures Kobaltoxydul in ein Porzellanrohr, was an einem Ende geschlossen ist, möglichst fest ein; das Rohr wird in einen irdenen Tiegel gestellt, dessen leerer Raum mit Thon ausgefüllt wird, worauf man das Ganze in einem kräftigen Gebläsefeuer tüchtig erhitzt. Das oxalsaure Kobaltoxydul zerfällt in Metall und Kohlensäure:

$$CoO.\,C^3O^2 = Co + 2\,CO^2;$$

wenn die Temperatur hoch genug war, so erhält man das Metall geflossen. Das so erhaltene Kobalt ist stahlgrau und nimmt eine sehr schöne Politur an. Seine Dichtigkeit ist 8,5. Man zählt das Kobalt zu den magnetischen Metallen; es scheint indessen wenig auf die Magnetnadel zu wirken, wenn es ganz frei von Eisen und Nickel ist.

An feuchter Luft erhält sich das Kobalt beständiger, als

das Eisen; mit der Zeit überzieht es sich indessen auch mit einem schwarzbraunen Rost. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich.

In verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure löst sich das Kobalt unter Entwickelung von Wasserstoffgas, jedoch langsamer als Zink und Eisen.

Verbindungen des Kobalts mit Sauerstoff.

§ 892. Das Kobalt bildet zwei wohl bestimmte Oxyde: ein Oxydul, CoO, welches 21,32% Sauerstoff enthält und ein Sesquioxyd Co^2O^3.

Das Oxydul wird als Hydrat durch Aetzkali aus den Oxydulsalzen, in Form eines gelatinösen, lavendelblauen Niederschlags erhalten. Nur durch langes Waschen mit kochendem Wasser läßt sich alles Kali auswaschen. Durch Glühen bei Abschluß der Luft erhält man daraus das Oxydul. Auch durch Glühen von kohlensaurem Kobaltoxydul in einem verschlossenen Tiegel erhält man das reine Oxydul. Es bildet ein dunkelaschgraues Pulver. Beim Erhitzen an der Luft absorbirt es Sauerstoff und geht dabei in das Oxyduloxyd $CoO.\ Co^2O^3$, dem Magneteisen entsprechend, über. Kobaltoxydul ist eine kräftige Basis, seine Salze sind meist pfirsichblüthroth gefärbt und isomorph mit den entsprechend zusammengesetzten Verbindungen der früheren Metalloxyde.

Das Kobaltsesquioxyd erhält man, wenn man über Kobaltoxydulhydrat, welches in Wasser suspendirt ist, Chlorgas leitet; die Lösung färbt sich dabei rosenroth und der Niederschlag schwarz. Hiebei wird ein Theil des Oxyduls als Chlorür aufgelöst, indem es seinen Sauerstoff an das übrige Oxydul abgiebt, wodurch das Sesquioxyd gebildet wird:

$$3\,CoO + Cl = Co^2O^3 + CoCl.$$

Alles Oxydul kann vollständig in Sesquioxyd verwandelt werden, wenn man das aufgelöste Chlorür durch Kali fällt und von Neuem Chlor einleitet; oder was das Nämliche bedeutet, wenn man das Kobaltoxydhydrat mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Alkali behandelt.

Kobaltoxydulsalze.

§ 893. Die Kobaltoxydulsalze sind meistens johannisbeerroth oder pfirsichblütroth; einige geben nur im verdünnten Zustande gleichgefärbte Lösungen, während sie im concentrirten Zustande schön blau sind. Diese Farbenveränderung hängt entweder von einer Entziehung oder Aufnahme von Wasser ab, oder von einer isomerischen Modification. Schon Erhitzung für sich allein vermag diese Veränderung zu bewirken. Das krystallisirte Kobaltchlorür ist in der Kälte rosenroth; bei gelindem Erwärmen wird es schön blau, ohne in bemerklicher Weise Wasser zu verlieren, denn beim Erkalten wird es wieder rosenroth. Schriftzüge auf Papier mit einer Auflösung von Kobaltchlorür, die nach dem Eintrocknen kaum noch wahrnehmbar sind, erscheinen beim Erwärmen des Papiers in der blauen Modification, die so intensiv gefärbt ist, daß die Schrift deutlich sichtbar wird. Beim Erkalten verschwindet das Blau wieder vollständig, falls das Papier nicht zu stark erhitzt wurde.

Durch diese Eigenschaft ist das Kobaltchlorür als sympathetische Tinte bekannt geworden.

Nur wenn das Kobalt sehr rein ist, werden die Schriftzüge schön blau, ein kleiner Gehalt von Nickel färbt sie grün, so daß man selbst den Grad der Reinheit des Kobalts danach schätzen kann.

Die Kobaltoxydulsalze werden von Kali und Natron lavendelblau gefällt. Ammoniak giebt, falls die Lösung freie Säure enthält keinen Niederschlag, weil sich ein durch Ammoniak unzersetzbares ammoniakalisches Doppelsalz bildet.

Kohlensaure Alkalien fällen rosenrothes kohlensaures Kobaltoxydul; mit phosphorsauren und arseniksauren Alkalien sind die Niederschläge pfirsichblüthroth, leicht in Säuren löslich. Kaliumeisencyanür fällt sie schmutzig grün. In den sauren Lösungen erzeugt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag. Ammonsulfhydrat giebt damit schwarzes Hydrat von Schwefelkobalt.

Schwefelsaures Kobaltoxydul durch Auflösen von

Kobaltoxydul in Schwefelsäure erhalten, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Aeq. Wasser, $CoO.SO^3+7HO$, in derselben Form, wie das schwefelsaure Eisenoxydul. Die zwischen 20—30° gebildeten Krystalle enthalten nur 6 Aeq. Wasser, $CoO.SO^3+6HO$ und sind isomorph mit der schwefelsauren Magnesia.

Salpetersaures Kobaltoxydul durch Auflösen des Metalles oder des Oxyduls in Salpetersäure erhalten. Es zersetzt sich beim Erhitzen und hinterläßt bei mäßig starker Hitze: $CoO.Co^2O^3$.

Oxalsaures Kobaltoxydul setzt sich in kleinen schwerlöslichen rosenrothen Krystallen ab, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit Oxalsäure versetzt.

Das durch kohlensaure Alkalien gefällte blaßrosenrothe kohlensaure Kobaltoxydul ist $= 2(CoO.CO^2)+3(CoO+HO)$.

Verbindung des Kobalts mit Schwefel.

§ 894. Schwefelkobalt erhält man beim Erhitzen von Kobaltoxydul mit einem alkalischen Polysulfuret; bei Weißglühhitze schmilzt es zu einem bronzefarbnen metallischen Kuchen.

Verbindung des Kobalts mit Chlor.

§ 895. Das Kobaltchlorür erhält man durch Auflösen des Oxyduls in Chlorwasserstoffsäure. Von seiner blauen und seiner rothen Modification ist schon vorher die Rede gewesen.

Verbindung des Kobalts mit Arsenik.

§ 896. Es kommen natürlich krystallisirte Verbindungen von Kobalt und Arsenik vor, die meistens aber auch Eisen und Nickel enthalten; so der Speiskobalt (oder oktaedrische Kobaltkies) $CoAs^2$, in glänzenden zinnweißen Oktaedern oder Würfeln; das Hartkobalterz (Tesseralkies) Co^2As^3; dann in Verbindung mit Schwefelkobalt als Kobaltglanz (hexaedrischer Kobalt-Kies) $CoAs^2+CoS^2$ in Cubo-Oktaedern, die aus dem Silberweißen

schwach ins Kupferrothe spielen. Er kommt bei Tunaberg in Schweden so rein vor, daß er sich vorzüglich eignet zur Darstellung reiner Kobaltpräparate. Man röstet das gepulverte Erz zuerst in der Muffel eines Kapellenofens, wobei man durch anfangs schwaches Erhitzen eine Schmelzung zu vermeiden sucht. Der Schwefel brennt als schweflige Säure fort; sehr viel Arsenik entweicht in weißen Dämpfen als arsenige Säure; ein Theil des Arseniks oxydirt sich aber zu Arseniksäure, die mit dem gebildeten Kobaltoxydul verbunden zurückbleibt. Wenn das Entweichen der weißen Dämpfe aufgehört hat, so mengt man das geröstete Pulver mit etwas Kohlenpulver und schließt die Thür der Muffel. Die Kohle reducirt nun das arseniksaure Salz zum Arsenikmetall. Läßt man dann die Luft aufs Neue zutreten, so entweicht beim wiederbeginnenden Rösten eine neue Menge von Arsenik als arsenige Säure. Vollständig läßt sich indessen das Arsenik auf diese Weise nicht entfernen. Das geröstete Pulver wird nun mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter gemengt und im Tiegel geglüht. Alles noch vorhandene Arsenik wird dadurch in arseniksaures Natron verwandelt, was sich durch kochendes Wasser völlig ausziehen läßt. Das Kobalt bleibt als Oxyd, meistens aber etwas eisenhaltig zurück. Man löst es in Salpetersäure, verdampft alle überschüssige Säure und nimmt wieder in Wasser auf. Durch ein paar Tropfen einer Auflösung von kohlensaurem Natron fällt man zuerst das Eisen als Oxydhydrat. Nach dem Filtriren kann man dann das Kobalt aus der Lösung entweder durch Kali, als Oxydulhydrat, oder durch Oxalsäure, als oxalsaures Oxydul abscheiden.

Man kann das gepulverte Erz auch direkt mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und Schwefel schmelzen; es bildet sich dann ein Schwefelsalz, worin das Arseniksulfid mit Schwefelnatrium und Schwefelkobalt zum Doppelsalze verbunden ist; dieses scheidet sich am Boden des Tiegels in Form eines geflossenen Kuchens ab. Wenn man diese Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so erhält man unter Entwicke-

lung von Schwefelwasserstoff eine Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul.

Bestimmung des Kobalts, seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 897. Man bestimmt das Kobalt entweder als Oxydul oder als Metall. Gewöhnlich fällt man das Kobalt aus seinen Lösungen durch Aetzkali; man wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser und glüht ihn bei starker Rothglühhitze in einem bedeckten Platintiegel. Es bleibt dann Kobaltoxydul zurück. Indessen verwandelt sich hiebei leicht etwas Oxydul in Oxyd-Oxydul. Man legt deshalb das Oxyd am besten in eine Kugelröhre A (Fig. 499) und glüht es darin in einem Strome von Wasserstoffgas. Das Kobalt wird dann nach der Reduktion als Metall gewogen. Enthält eine Lösung Ammoniaksalze, so muß sie mit überschüssigem Kali zur Trockne verdampft werden, um alles Ammoniak auszutreiben, worauf man wieder mit Wasser auswäscht. Man kann das Kobalt auch als Schwefelkobalt vollständig fällen, doch muß dieses dann wieder in Salpetersäure aufgelöst und durch Kali gefällt werden.

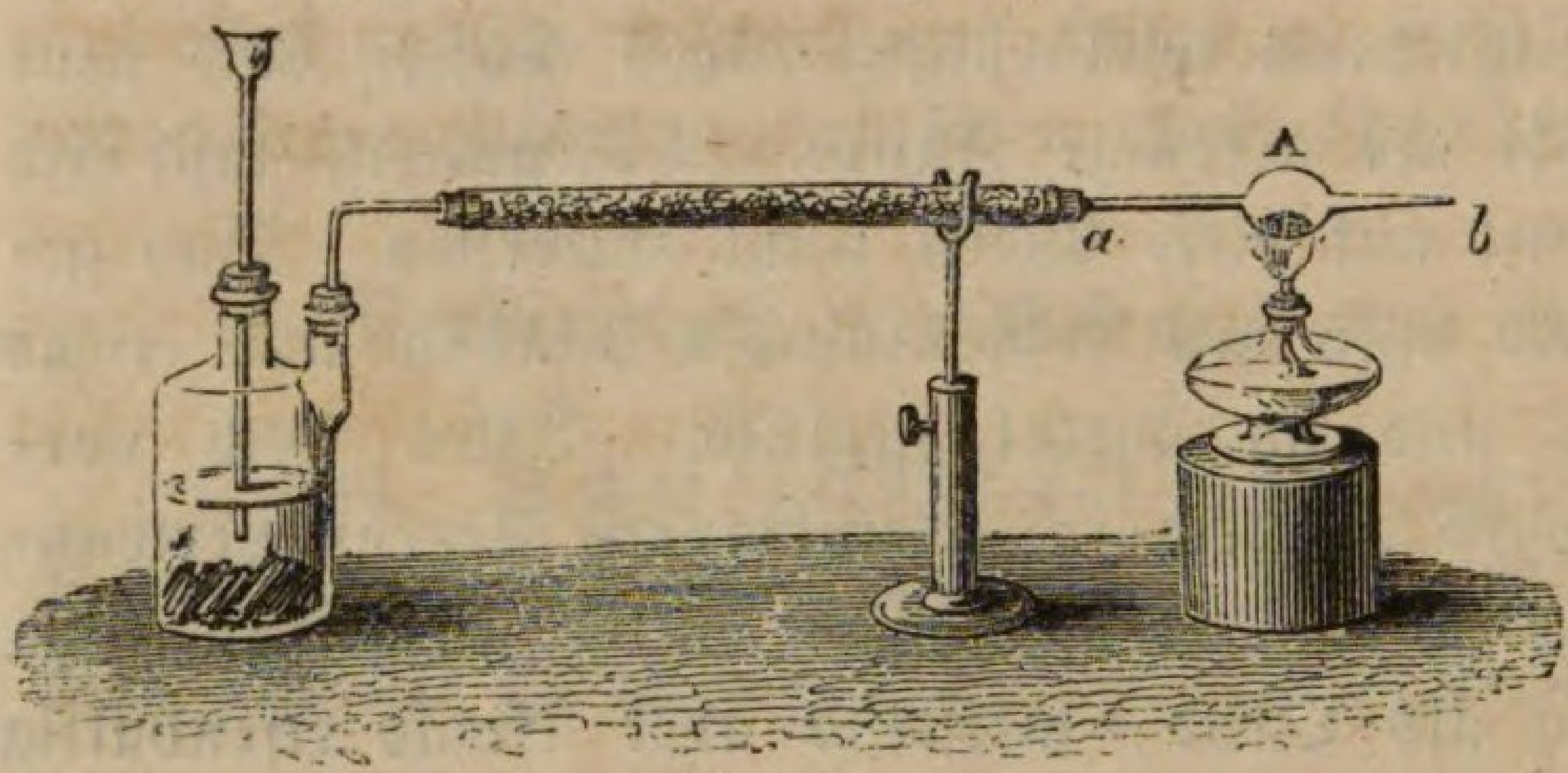


Fig 499.

§ 898. Von den Alkalien und den alkalischen Erden trennt man das Kobalt durch Ammonsulfhydrat, welches nur Schwefelkobalt fällt. War Magnesia zugegen, so hindert man in diesem Falle deren Fällung durch Zusatz von Salmiak.

Von der Thonerde trennt man das Kobaltoxydul leicht durch überschüssiges Kali, welches nur die Thonerde auflöst.

Vom Mangan läßt sich das Kobalt nur schwierig genau scheiden. Am besten erhitzt man beide Oxyde zuerst in einem Strome von Chlorwasserstoff, welcher sie in Chlormetalle ver-

wandelt, dann in reinem Wasserstoffgase, wodurch das Kobaltchlorür zu Metall reducirt wird; während das Manganchlorür dadurch nicht afficirt wird, sondern durch Wasser wieder vollständig ausgezogen wird.

Um Kobalt und Eisen zu trennen, verwandelt man das Eisen zuerst in Oxyd, setzt eine erforderliche Menge von Salmiak hinzu, so daß nun durch überschüssiges Ammoniak kein Kobalt, sondern nur Eisen gefällt wird. Aus der filtrirten Lösung fällt man das Kobalt mit Ammoniumsulfhydrat.

Smalte.

§ 899. Das Kobaltoxydul verbindet sich leicht mit den schmelzbaren Silicaten zu schön blau gefärbten Gläsern. Man gebraucht sehr viel zu Farben auf Porcellan; es ist eine sehr geschätzte Farbe, die den höchsten Temperaturen widersteht, falls keine reducirenden Stoffe damit in Berührung kommen.

Man bereitet in den sogenannten Blaufarbenwerken ein blaues Glas, welches Kobaltoxydul enthält; es dient im feingeschlämmten Zustande entweder als Farbe für die Buntpapierfabriken, oder nur zum Bläuen von Leinenzeug oder Schreibpapier. Dieses Glas, die Smalte, wird vorzüglich in Sachsen in großer Menge fabricirt. Man röstet das Kobalterz (meistens Speiskobalt oder auch Glanzkobalt) in einem Reverberirofen, der mit einem Canal, dem Giftfange, zur Verdichtung der arsenigen Säure versehen ist. Das geröstete Erz wird mit weißem Sand und reinem kohlensauren Kali in bestimmtem Verhältniß gemengt und in Glashäfen geschmolzen. Am Boden dieser Schmelzhäfen sammelt sich gewöhnlich ein Metallkuchen, die sogenannte Speise; sie besteht hauptsächlich aus Arsenicknickel. Das tief blau gefärbte Glas wird nach dem Erkalten in einem Pochwerke gestampft und endlich auf besonderen Mühlen fein gemahlen. Durch Schlämmen in Wasser wird das Mehl dann in Sorten von verschiedener Feinheit geschieden, die um so heller blau erscheinen, je feiner sie sind.

Kobaltblau oder Thenard's-Blau.

§ 900. Man stellt diese in der Malerei angewandte Farbe auf folgende Weise dar: Eine Auflösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kobaltoxydul wird durch phosphorsaures Kali gefällt; andererseits fällt man eine Lösung von Alaun durch kohlensaures Natron. Man mengt die beiden gelatinösen Niederschläge von phosphorsaurem Kobaltoxydul und Thonerdehydrat recht innig, etwa im Verhältniß von 3 Th. des ersteren mit 12 bis 15 Th. des letzteren nach dem Volum. Das getrocknete Gemenge wird in einem Tiegel erhitzt, wobei es sich in ein schön blaues Pulver verwandelt. Es muß aber beim Glühen gut vor den reducirenden Dämpfen und Gasen des Feuers geschützt werden. Am besten vermeidet man diesen Uebelstand dadurch, daß man auf den Boden des Tiegels etwas Quecksilberoxyd legt, wodurch in der Hitze eine Atmosphäre von Sauerstoff erzeugt wird, die das Kobaltoxydul vor der Reduktion schützt.

Nickel.

Aequivalent: Ni=369,7.

§ 901. Das metallische Nickel erhält man nach demselben Verfahren, wie das metallische Kobalt. Das bei niedriger Temperatur mittelst Wasserstoffgas aus dem Oxydul reducirte pulverige Metall entzündet sich an der Luft. Bringt man das Oxyd in einem Kohlentiegel in ein starkes Gebläsefeuer, so erhält man einen geflossenen Metallkuchen von Kohlennickel. Reines geflossenes Nickel erhält man (wie beim Kobalt näher angegeben ist) durch Erhitzen des oxalsauren Nickeloxyduls in einem verschlossenen Gefäße in einem heftigen Gebläsefeuer.

Das Nickel ist ein weißes schwach ins graue ziehende Metall,

geschmeidiger als Kobalt, es läßt sich walzen und zu feinem Draht ausziehen. Seine Dichtigkeit ist etwa = 8,8. Es ist fast ebenso magnetisch als Eisen; es verliert seinen Magnetismus, wenn es bis 400° erhitzt wird. An feuchter Luft erhält sich das Nickel unverändert; beim Erhitzen an derselben oxydirt es sich. In Chlorwasserstoffsäure, so wie in verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff.

§ 902. Das Nickel hat zwei Oxyde:

Das Nickeloxydul	Nickel	78,71
	Sauerstoff . . .	21,29
		100,00
Das Nickelsesquioxyd	Nickel	71,14
	Sauerstoff . . .	28,86
		100,00

Das Aequivalent des Nickels ist danach 369,7; also fast genau dem des Kobalts gleich.

Das Nickeloxydul wird als Hydrat durch Kali aus einer Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydul gefällt. Der apfelgrüne Niederschlag wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, nach dem Glühen bei abgehaltener Luft bleibt das Oxydul als ein aschgraues Pulver zurück. Man erhält es auch durch Glühen des basisch kohlensauren Nickeloxyduls. Das salpetersaure Nickeloxydul hinterläßt beim Glühen ebenfalls Oxydul; doch muß die Temperatur sehr hoch gewesen sein, wenn das Oxydul auf diese Weise rein erhalten werden soll.

Das Nickelsesquioxyd erhält man entweder, indem man über Nickeloxydulhydrat, welches in Wasser suspendirt ist, Chlorgas leitet, oder indem man es mit einem unterchlorigsauren Alkali behandelt. Es bildet ein schwarzes Pulver, was sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Chlorgas auflöst.

Nickeloxydulsalze.

§ 903. Diese Salze sind schön grün gefärbt im wasserhaltigen Zustande; nach Verlust ihres Krystallwassers erscheinen sie meistens gelb. Ihre Lösungen sind schön smaragdgrün. Die Alkalien geben mit ihren Lösungen einen apfelgrünen gelatinösen Niederschlag. Ammoniak fällt die stark sauren Lösungen gar nicht, die neutralen nur theilweise, in überschüssigem Ammoniak löst sich der Niederschlag mit blauer Farbe wieder auf. Kohlensaures Kali und Natron fällen hellgrünes gelatinöses basisch kohlensaures Salz, $NiO.CO^2+NiO.HO$. Die phosphorsauren und arseniksauren Alkalien erzeugen in den Lösungen jener Salze blaßgrüne Niederschläge. Kaliumeisencyanür fällt sie grünlich weiß. Schwefelwasserstoff fällt die sauren Nickellösungen gar nicht; die neutralen Salze werden theilweise gefällt, wenn die Säure eine schwache ist. Ammonsulfhydrat fällt das Nickel als schwarzes Schwefelnickelhydrat.

§ 904. Schwefelsaures Nickeloxydul wird gewöhnlich aus der Speise der Blaufarbenwerke dargestellt; die hauptsächlich aus Arseniknickel meist mit etwas Eisen besteht; enthält sie noch Kobalt, so muß man sie noch einmal mit etwas alkalischem Glase unter Zusatz von ein wenig Salpeter schmelzen. Das leichter oxydirbare Kobalt geht nun in die Schlacke, das Arsenik bleibt größtentheils beim Nickel. Man befreit den gepulverten Metallkuchen nun durch Rösten möglichst vollständig von Arsenik. Das rückständige basisch arseniksaure Salz wird nun mit kohlensaurem Natron und ein wenig Salpeter erhitzt, den Rückstand laugt man mit etwas Wasser aus, wodurch mit dem überschüssigen Alkali alles Arsenik in Form von arseniksaurem Natron ausgezogen wird. Das zurückgebliebene Nickeloxyd wird in Schwefelsäure gelöst. Um aus dieser Lösung eine kleine Menge von Eisenoxyd abzuscheiden, die gewöhnlich darin ist, erhitzt man die Lösung mit kohlensaurem Kalk, wodurch nur Eisenoxyd gefällt wird. Allerdings enthält die Lösung dann etwas schwefelsauren Kalk, was für die meisten Zwecke aber als unwesentlich zu betrachten ist.

Das schwefelsaure Nickeloxydul krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Aeq. Krystallwasser; aus heißer Lösung krystallisirt es aber mit 6 Aeq. Wasser.

Das Salz mit 7 Aeq. Krystallwasser bildet oft sehr große Krystalle. Sie zeigen oft eine merkwürdige Erscheinung von Molecularbewegung. Wenn ein großer Krystall dieses Salzes (mit 7 Aeq. Wasser) einige Tage sich selbst überlassen wird, vorzüglich unter dem Einflusse des Sonnenlichts, so behält er seine äußere Form, aber er verliert seine Durchsichtigkeit, und wenn man ihn dann zerbricht, so zeigt er sich im Innern voll Höhlungen, deren Wandungen dann drusenartig mit glänzenden Krystallen von ganz anderer Form besetzt sind; die Moleküle haben sich vollständig umgesetzt, ohne daß die Substanz nöthig gehabt hätte flüssig zu werden.

Oxalsäure erzeugt in einer Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydul anfangs keinen Niederschlag, aber nach einiger Zeit setzt sich oxalsaures Nickeloxydul als ein krystallinisches Pulver ab, so daß nur sehr wenig Nickel in der Lösung bleibt.

Verbindung des Nickels mit Schwefel.

§ 905. Schwefelnickel erhält man durch Schmelzen von Nickeloxydul mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel. Bei hinreichend gesteigerter Hitze findet sich das Schwefelnickel nachher am Boden des Tiegels als ein bronzegelber Kuchen. Natürlich kommt es nur selten in messinggelben zarten Nadeln vor (Nickelkies, NiS.)

Verbindung des Nickels mit Chlor.

§ 906. Nickelchlorür entsteht beim Auflösen des Oxyduls oder des Metalles in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Die Auflösung liefert beim Verdampfen grüne Krystalle. Erhitzt man diese Krystalle in einem Rohr geschützt vor Luftzutritt, so verlieren sie ihr Wasser und das wasserfreie Chlorür sublimirt in goldgelben Blättchen.

Verbindungen des Nickels mit Arsenik.

§ 907. Das einfach Arseniknickel, NiAs ist der sogenannte Kupfernickel, von kupferrother Farbe; das doppelt Arseniknickel $NiAs^2$ ist das Weißnickelerz von zinnweißer Farbe. Auch ein Nickelsulfarsenit, NiS^2+NiAs^2, der Nickelglanz kommt natürlich vor. Diese Erze dienen oft zur Gewinnung des Nickels; die Speise der Blaufarbenwerke ist aber jedoch ein Hauptmaterial dazu.

Argentan oder Neusilber.

§ 908. Das Nickel wird technisch noch immer werthvoller durch seine zunehmende Verwendung zu einer Legirung, die sich durch ihre Fähigkeit anszeichnet eine schöne Politur und Silberglanz anzunehmen. Diese Legirung besteht aus 100 Th. Kupfer, 60 Th. Zink uud 40 Th. Nickel. Sie führt im Handel verschiedene Namen: Neusilber, Argentan, Pakfong (maillechort, german silver). Man verfertigt daraus verschiedene Schmucksachen für Wagen und Pferdegeschirr, Sporen u. s. w.; (jedoch auch sehr viel Tischgeräth u. dgl., was sich bei richtigem Verhältniß der Metalle zu einander in der Legirung als ganz gefahrlos für die Gesundheit erwiesen hat. B.)

Bestimmung des Nickels; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 909. Man fällt das Nickel aus seinen Lösungen entweder durch Aetzkali oder durch Ammonsulfhydrat. Man wägt es als Nickeloxydul, nachdem es stark ausgeglüht ist; da aber hier, wie beim Kobalt, leicht etwas Oxydul in Oxyd verwandelt wird, so zieht man es bei genauen Analysen vor, das Nickel als Metall zu wägen, nachdem man das Oxyd wie in § 897 näher beschrieben ist, durch Wasserstoffgas reduzirt hat.

§ 910. Was die Trennung des Nickels von den bisher betrachteten Metallen betrifft, so verfährt man ganz wie beim Kobalt (§ 898) angegeben ist; es bleibt uns hier also noch die Trennung des Nickels vom Kobalt zu betrachten übrig.

Diese beiden Metalle kommen fast immer mit einander vor, so daß man häufig ihre Scheidung auszuführen hat, die nicht ohne Schwierigkeiten ist. Man hat dazu viele Wege eingeschlagen. Eine der einfachsten Verfahrungsarten ist die, daß man beide Oxyde durch Oxalsäure fällt; die gemengten oxalsauren Salze löst man in Ammoniak auf und überläßt die Lösung in einem unvollkommen verschlossenen Gefäße sich selbst. Das Ammoniak entweicht langsam. In dem Maaße, wie es entweicht erfolgt eine Ausscheidung von gelöstem Salze aus der Flüssigkeit. Das am schwersten lösliche oxalsaure Nickeloxydul setzt sich am ersten ab. Wenn die übrige Lösung eine rein johannisbeerrothe Farbe augenommen hat, so erhält sie nur noch Kobalt. Um aber das oxalsaure Nickeloxydul von feinem Gehalte an Kobalt zu befreien, muß man es noch einmal der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man die Auflösung der beiden Oxyde abwechselnd mit Salzsäure und Ammoniak versetzt, bis überschüssiges Ammoniak keinen Niederschlag mehr erzeugt. Das Kobalt wird jetzt nicht mehr gefällt durch Aetzkali, aber wohl das Nickel. Man muß die Fällung in einer verschließbaren Flasche ausführen, weil sich sonst bei Luftzutritt Kobaltsesquioxyd bildet und mit niederfällt. Aus der nickelfreien Lösung fällt man dann das Kobalt durch Schwefelkalium oder Schwefelnatrium.

Auch auf folgende Weise lassen sich beide Metalle und zwar sehr genau scheiden: Man löst die Oxyde in überschüssiger Salzsäure und verdünnt mit viel Wasser. Man sättigt die Flüssigkeit mit Chlorgas, und setzt dann kohlensauren Baryt im Ueberschuß hinzu. Man überläßt das Ganze nun 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Das Kobaltchlorür, welches durch das Chlor in Sesquichlorür verwandelt ist, wird vom kohlensauren Baryt vollständig gefällt; das Nickel bleibt in der Lösung. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Der gelöste überschüssige Baryt wird durch Schwefelsäure gefällt, und nachher das Kobaltoxydul durch Aetzkali.

Zink.

Aequivalent: Zn=406,6.

§ 911. Das Zink ist durch seine vielfache Anwendung zu den mannichfachsten Zwecken in neuerer Zeit immer wichtiger geworden. Das Zink des Handels ist nicht rein, das was zu dünnem Blech ausgewalzt ist, ist aber fast ganz rein, weil schon die Anwesenheit einer sehr geringen Menge anderer Substanzen im Zink seine Geschmeidigkeit beträchtlich vermindern und zum Walzen untauglich machen würde. Das Zink schmilzt bei etwa 500°; in der Weißglühhitze kommt es zum Sieden. Man kann es durch Destillation reinigen. Zu diesem Zwecke legt man das käufliche Zink in eine irdene Retorte die man in einen Reverberirofen einlegt; unter den nach unten gerichteten Hals der Retorte stellt man eine Schüssel mit Wasser, um das Metall aufzufangen. Zweckmäßiger bedient mau sich hiezu aber eines anderen Apparates. Ein Thontiegel A (Fig. 500), der im Boden durchbohrt ist, ruht auf dem irdenen Untersatz B, der ebenfalls durchbohrt ist. Man paßt luftdicht ein thönernes Rohr ab ein, dessen oberes offenes Ende bis oben in den Tiegel emporragt. Das Zink wird nun eingelegt und der Deckel auflutirt. Das Rohr im Boden des Tiegels geht durch den Untersatz und den Rost, es mündet dicht über einer Schaale voll Wasser. Wenn man nun heizt, so schmilzt das Zink zuerst, endlich kommt es zum Kochen. Der schwere Zinkdampf steigt nun durch das Rohr herab, verdichtet sich dort und das flüssige Metall fällt in die Schüssel C. Man nennt diese Art von Destillation eine absteigende Destillation (per descensum).

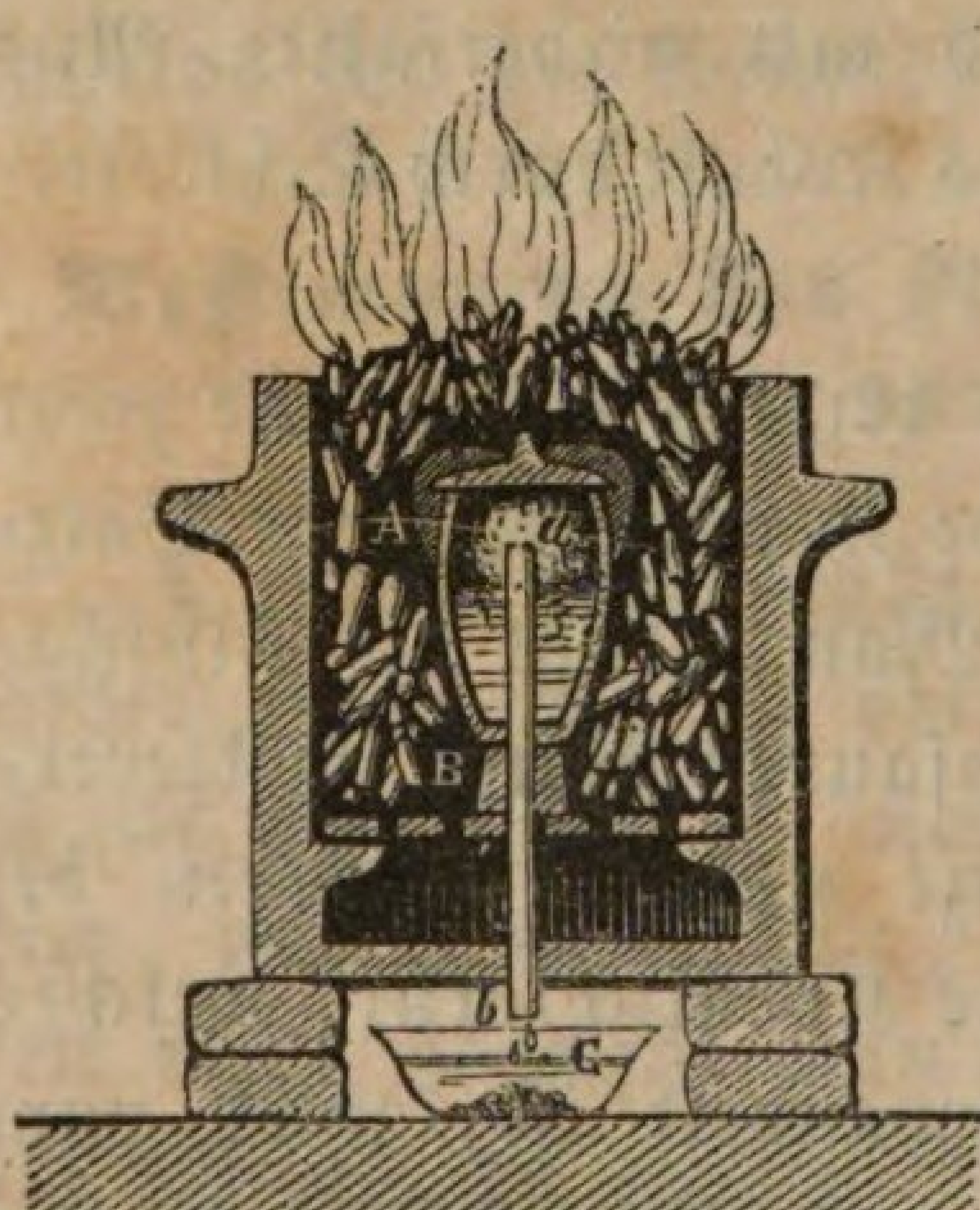


Fig. 500.

Indessen wird das Zink auch durch die Destillation noch nicht ganz rein erhalten. Bei der hohen Temperatur, wobei das Zink kocht, führen die Zinkdämpfe auch einige andere Metalle mit sich.

Das Zink hat eine bläulich weiße Farbe, in dem frischen Bruche erscheint es in breiten krystallinischen sehr glänzenden Blättern. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es sehr spröde, es wird aber geschmeidig bei einigen Graden über 100°. Erhitzt man es bis zu 200°, so wird es von Neuem spröde, so daß es bei dieser Temperatur in einem Mörser gestoßen werden kann. Die Unkenntniß dieser Eigenschaften des Zinks verhinderte lange die weitere Benutzung dieses Metalls; es wurde nur zu Legirungen benutzt. Es wird jetzt in Menge zu dünnem Blech gewalzt, dessen man sich bedient, um Dächer auf Häusern zu decken, um daraus Badewannen und andere Behälter von größeren Dimensionen anzufertigen. Zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln darf man sich keiner Zinkgefäße bedienen, weil sich das Zink in Berührung mit der Luft bei Gegenwart von Säuren, selbst von sehr schwachen leicht oxydirt und giftige Salze bildet.

Die Dichtigkeit des Zinks schwankt von 6,86—7,20, je nachdem das Metall nur geschmolzen oder auch gewalzt war.

§ 912. Das Zink ist sehr leicht oxydirbar; an feuchter Luft wird ein Stück blankes Zink deshalb rasch matt; aber diese Oxydation ist nur oberflächlich. Wenn man das Metall bei Luftzutritt über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit einer blendend weißen Flamme. Der blendende Glanz der Flamme kommt dem Zinkgase zu, welches in der Luft verbrennt und Zinkoxyd bildet, einen völlig feuerbeständigen Körper, dessen Theilchen im Weißglühen der Flamme ihr blendendes Licht verleihen. Das Zink löst sich in verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Das völlig reine Metall löst sich dabei schwieriger auf, als das unreine. Wasserdamf wird von Zink leicht zersetzt unter Bildung von Zinkoxyd und Wasserstoffgas;

wenn das Zink recht fein zertheilt ist, so beginnt die Zersetzung schon bald über 100°.

Auch in siedender Kali- und Natronlauge löst sich das Zink unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf und bildet auflösliche Zinkoxyd-Alkalien. Taucht man gleichzeitig eine Eisenplatte in die alkalische Flüssigkeit, so zersetzt sich das Wasser schon in der Kälte. Nur das Zink wird gelöst; das Eisen wirkt nur indem es mit dem Zink ein voltaisches Paar bildet, worin das Zink das elektropositive Element bildet und dadurch eine genügend große Verwandtschaft zum Sauerstoff erhält, um bei Gegenwart von Kali das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen. Diese Zersetzung des Wassers bei Anwesenheit von Kali erfolgt sehr leicht durch verzinktes oder galvanisirtes Eisenblech. An den Wänden des Gefäßes setzen sich oft kleine sehr glänzende Krystalle von Zinkoxydhydrat, $ZnO . HO$, ab.

Verbindung des Zinks mit Sauerstoff.

§ 913. Man kennt nur ein Oxyd des Zinks: es ist eine sehr kräftige Basis, deren Salze, bei gleicher Formel, mit denen der Magnesia, des Eisen-, Kobalt- und Nickeloxyduls isomorph sind. Man erhält dies Oxyd durch Erhitzen des Metalls bei Luftzutritt, bis es sich entzündet. Es legt sich dann an die Wände des Tiegels eine weiße flockige Masse an, die zum Theil mit dem aufsteigenden Luftstrome emporgeführt wird; man nannte diese Substanz in alten Zeiten lana philosophica oder pompholix. Dieses Oxyd enthält noch kleine Metalltheilchen eingeschlossen, wovon man es durch Schlämmung reinigen muß. Um reines Zinkoxyd zu erhalten, zersetzt man entweder essigsaures Zinkoxyd durch Glühen oder das basisch kohlensaure Salz, was man durch kohlensaure Alkalien aus Zinkoxydlösungen fällt. Der durch Aetzkali in einer Zinklösung gebildete Niederschlag ist Zinkoxydhydrat; aber dieses hält etwas Kali sehr fest zurück.

Das reine Zinkoxyd ist weiß; beim Erhitzen wird es schön gelb, beim Erkalten aber wieder weiß.

Es besteht aus:

Zink	80,26
Sauerstoff	19,74
	100,00

Da es ein Monoxyd, ZnO, ist, so ergiebt sich daraus für das Aequivalentgewicht des Zinks die Zahl 406,5.

Das Zinkoxyd läßt sich mit trocknenden Oelen ebensowohl als weiße Farbe auftragen als Bleiweiß. Es wird deshalb dies Zinkweiß seit einiger Zeit im Großen bereitet. Vor dem Bleiweiß besitzt es den Vortheil, daß es sich durch Schwefelwasserstoff nicht schwärzt; auch ist seine Handhabung für die Arbeiter nicht mit der Gefahr der Krankheiten verbunden, die in den Bleiweißfabriken häufig sind.

Zinkoxydsalze.

§ 914. Die Zinkoxydsalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Ihre Lösungen geben mit Kali, Natron und Ammoniak weiße Niederschläge, die sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflösen. Kohlensaures Kali und Natron geben weiße Niederschläge, die sich aber nicht im überschüssigen Reagens auflösen; kohlensaures Ammoniak giebt auch anfangs einen weißen Niederschlag, löst ihn aber wieder auf, sobald es im Ueberschuß vorhanden ist. Kaliumeisencyanür, phosphorsaures und arsenikſaures Kali geben ebenfalls weiße Niederschläge. Schwefelwasserstoff fällt die sauren Zinkoxydlösungen nicht. Ammoniumsulfhydrat fällt weißes Schwefelzink, was in Kali unlöslich ist.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

§ 915. Das schwefelsaure Zinkoxyd ist das wichtigste Zinksalz. Wenn man die Auflösung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt, so erhält man ein Salz mit 7 Aeq. Wasser; von diesen entweichen 6 Aeq. schon wenig über 100°. Es löst sich in seiner 2—3fachen Menge

Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Bei 100° wird seine Löslichkeit unendlich groß, denn es schmilzt bei dieser Temperatur in seinem Krystallwasser.

Im Großen bereitet man das schwefelsaure Zinkoxyd durch Rösten der Blende. Die in Haufen geröstete Blende verliert einen Theil ihres Schwefels als schweflige Säure; ein großer Theil der Blende wird dabei aber in schwefelsaures Zinkoxyd verwandelt, falls die Hitze einen gewissen Punkt nicht überstieg. Die geröstete Masse wird mit Wasser ausgezogen, und die Lösung krystallisirt. Man pflegt das Salz wohl, um es leichter transportiren zu können, in seinem Krystallwasser zu schmelzen und die Lösung in Formen zu gießen, wo es dann in Form von quadratischen Mauersteinen in den Handel kommt. Unter dem Namen weißer Vitriol findet es mehrfache technische Anwendung, vorzüglich in den Kattunfabriken.

Kohlensaures Zinkoxyd.

§ 916. Der durch kohlensaures Kali oder Natron in Zinkoxydlösungen erzeugte Niederschlag ist nicht neutrales kohlensaures Zinkoxyd, sondern basisches $= (2ZnO.CO^2 + 3ZnO.HO)$. Das neutrale wasserfreie Salz kommt natürlich vor: dies ist das für die Zinkgewinnung wichtigste Erz der Galmei. Er findet sich meistens nur in dichten Massen, seltener in Krystallen, die dem rhomboedrischen Systeme angehören, wie der kohlensaure Kalk.

Verbindung des Zinks mit Schwefel.

§ 917. Zinkfeile giebt beim Erhitzen mit Schwefel allerdings Schwefelzink; es ist jedoch schwierig, auf diese Weise alles Zink in Schwefelmetall zu verwandeln. Zweckmäßiger erhitzt man ein sehr inniges Gemenge von Zink mit Schwefelblumen; dabei entwickelt sich schweflige Säure und Schwefelzink ZnS bleibt als ein gelbweißes Pulver zurück. Natürlich findet sich das Schwefelzink sehr häufig krystallisirt in derben blättrigen Massen oder in Rhombendodekaedern (und andern Formen

des regulären Systems) von braunen, röthlichen oder gelblichen Farben; oft etwas durchsichtig oder durchscheinend. Man nennt es Blende.

Verbindung des Zinks mit Chlor.

§ 918. Zink wird von Chlorgas leicht angegriffen und in eine weiße, leichtzerfließliche butterartige Masse verwandelt, die sehr leicht schmilzt, aber erst in der Rothglühhitze destillirt. Aus der wäßrigen Lösung, die man durch Auflösen des Zinks in Salzsäure erhält, krystallisirt nach starkem Eindampfen das Chlorür. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung sieht man den Siedepunkt der Salzlösung allmählig auf 250° steigen, wo dann das Zinkchlorür wasserfrei wird aber noch flüssig bleibt. Man kann es dann bis auf 400° erhitzen, ohne daß es beträchtlich verdampfte. Wegen dieser Eigenschaft bedient man sich oft des Zinkchlorürs, statt Oel, um Substanzen in einem Bade von hoher, aber meßbarer Temperatur zu erhitzen.

Bestimmung des Zinks; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 919. Man fällt das Zink aus seinen Auflösungen gewöhnlich durch kohlensaures Natron; erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen und wäscht den gelatinösen Niederschlag von basisch kohlensaurem Zinkoxyd mit siedendem Wasser. Nach dem Glühen wird der Niederschlag als Oxyd gewogen und berechnet. Wenn die Lösung viele Ammoniaksalze enthält, so muß man sie vorher mit überschüssigem kohlensauren Natron verdunsten und wieder in Wasser aufnehmen.

Manchmal fällt man das Zink auch als Schwefelzink mit Ammonsulfhydrat, und wäscht den Niederschlag mit Wasser, dem man etwas Ammonsulfhydrat zugesetzt hat, um dessen Oxydation zu schwefelsaurem Zinkoxyd in Berührung mit der Luft zu verhüten. Man löst das Schwefelzink dann wieder in

Chlorwasserstoffsäure und fällt diese Lösung mit kohlensaurem Natron.

§ 920. Von den Alkalien und den alkalischen Erden scheidet man das Zink meistens durch Ammonsulfhydrat, wodurch nur Schwefelzink gefällt wird. Vom Baryt scheidet man das Zinkoxyd leichter durch Schwefelsäure. Vom Kalk läßt sich das Zinkoxyd auch dadurch scheiden, daß man die gemischte Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt und darauf oxalsaures Ammoniak zusetzt, wodurch nur oxalsaurer Kalk gefällt wird.

Magnesia und Zinkoxyd trennt man durch Fällung der vorher stark mit Salmiak versetzten Lösung mit Ammonsulfhydrat.

Vom Mangan scheidet man das Zinkoxyd durch Aetzkali, welches das Zinkoxyd wieder auflöst und das Manganoxydul ungelöst läßt, vorzüglich wenn man die Mischung etwas an der Luft stehen läßt, wo sich dann das Manganoxydul zu Manganoxyd oxydirt. Vollständig läßt sich indessen die Scheidung auf diesem Wege nicht leicht erreichen; das Manganoxyd hält immer etwas Zinkoxyd zurück; man muß den Niederschlag noch einmal durch überschüssiges Kali fällen.

Soll das Zink vom Eisen befreit werden, so muß das Eisen in der Lösung als Oxyd vorhanden sein, das Eisenoxydul muß deshalb durch Salpetersäure oder Chlor zuerst in Oxyd verwandelt werden. Man fällt dann mit überschüssigem Ammoniak, wodurch nur das Eisen gefällt, oder das Zink aber wieder gelöst wird. Es ist aber gut, das Eisenoxyd noch einmal wieder aufzulösen, um eine kleine Menge Zinkoxyd, die mit dem Eisenoxyd niederfiel, durch nochmalige Fällung mit überschüssigem Ammoniak abzuscheiden.

Die Trennung des Zinks von Kobalt und Nickel bietet große Schwierigkeiten dar. Am besten fällt man die drei Oxyde zusammen durch kohlensaures Natron und wägt nachher die geglühten Oxyde alle zusammen. Man bringt sie nun in die Kugelröhre D (Fig. 501), die in ein rechtwinklig gebogenes Rohr bcd endigt, welches gerade über der Oberfläche von einer kleinen Menge Wasser in dem Kölbchen E mündet. Durch das

Kugelrohr ab leitet man einen Strom von trocknem Chlorwasserstoffgas und erwärmt die Kugel D mit einer Weingeistlampe. Die Oxyde verwandeln sich in Chloride, das flüchtige

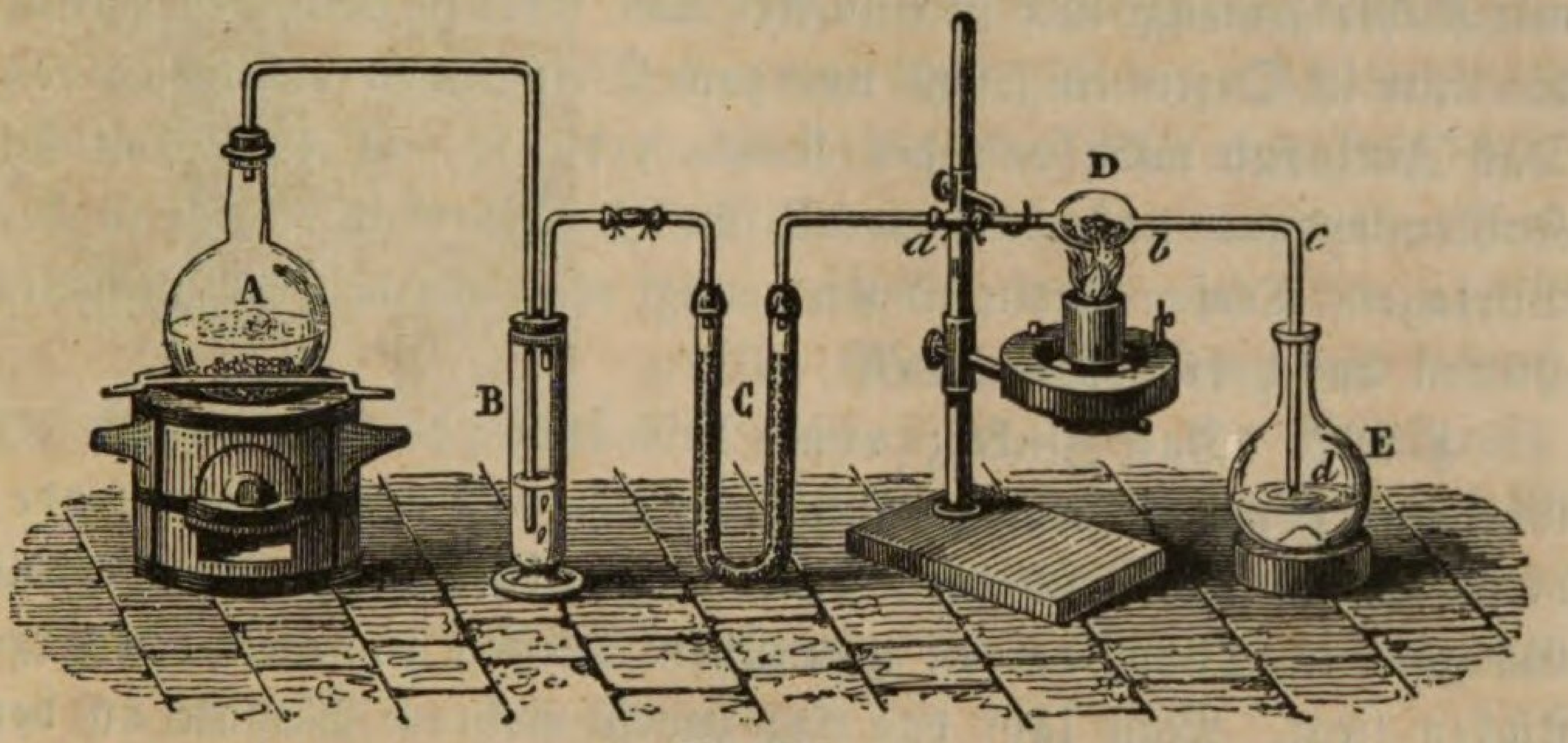


Fig. 501.

Zinkchlorid verdichtet sich theils im Rohr bcd, theils im Wasser der Flasche E. Die Chlorüre von Kobalt und Nickel bleiben aber in der Kugel D zurück. Wenn die Operation beendigt ist, schneidet man das Rohr bcd dicht vor der Kugel ab und spült mit angesäuertem Wasser seinen Inhalt mit in die Flasche E, wo sich dann alles Zink für sich befindet. Ebenso spült man mit angesäuertem Wasser die Chlorüre von Kobalt und Nickel aus der Kugel D aus. Mit den so getrennten Lösungen verfährt man, wie bereits früher angegeben wurde.

Der Zinkhüttenbetrieb.

§ 921. Das hauptsächlichste Zinkerz ist der Galmei. Das kieselsaure Zinkoxyd kommt zwar häufig mit dem Galmei gemengt vor, es liefert aber beim hüttenmännischen Verfahren nur wenig Zink und ist deshalb bisher nicht eigentlich als ein Zinkerz zu betrachten. Auch aus der Blende wird etwas Zink gewonnen. Die hauptsächlichsten Fundorte des Galmei sind: Tarnowitz in Schlesien, der Altenberg bei Aachen und mehrere Gegenden in England.

Die Theorie der Zinkgewinnnng aus dem Galmei ist sehr

einfach: der Galmei wird calcinirt, um ihn von Wasser und Kohlensäure zu befreien und zugleich leicht zerreiblich zu machen. Er wird unter vertikalen Mühlen gemahlen, dies Pulver wird mit Kohle gemengt und in eine Art von irdenen Retorten gefüllt, die nun in Oefen eingesetzt und zum Weißglühen erhitzt werden. Das Zinkoxyd wird von der Kohle reducirt; es entwickelt sich Kohlenoxydgas und das metallische Zink verdichtet sich in den Vorlagen. Diesen Bedingungen genügt man auf den verschiedenen Hütten auf verschiedene Weise.

§ 922. Das Zinkerz vom Altenberge bei Aachen ist ein Gemenge von kieselsaurem, kohlensaurem und reinem Zinkoxyde; diese Substanzen erscheinen bald dicht, bald krystallisirt. Die Gangart ist Thon, der in amorphen Massen zwischen den Erzstücken liegt. Man läßt das Erz zuerst mehrere Monate an der Luft liegen um den Thon zerfallen zu lassen, der sich dann leicht ablöst. Bisweilen wird es aber auch wirklich abgeschlämmt und so vollständig vom Thon befreit. Man unterscheidet nach dem Ansehn und der chemischen Zusammensetzung zwei Klassen von Erz, nämlich: weißes und rothes Erz. Letzteres ist zwar ärmer an Zink und reicher an Eisen, aber seine Behandlung ist mit weniger Schwierigkeiten verknüpft. Die mittlere Zusammensetzung beider Erze ist:

		Weißerz.	Rotherz.
Zinkoxyd	Zink	46,6	33,6
	Sauerstoff	11,7	8,4
Kieselsäure und Thon		14,0	20,0
Wasser und Kohlensäure		22,7	20,0
Eisensesquioxyd		5,0	18,0
		100,0	100,0

Das abgeschlämmte Erz wird in conischen Schachtöfen, den Kalköfen ähnlich, calcinirt. Diese Oefen (Fig. 502) werden von zwei Seitenheerden aus geheizt, welche überwölbt sind, und in einen Canal auslaufen, der in den Ofen durch 20 Löcher o, o, o mündet, die in 4—5 Reihen übereinander angebracht sind. Jedes Loch hat ein Quadratdecimeter im Durchschnitt. Am unteren

Theile des Ofens befinden sich zwei rechteckige Arbeitslöcher, um das gebrannte Erz auszuleeren. Zwei gußeiserne Platten f, f, die 45° geneigt sind, theilen die Säule des herabgehenden Erzes und erleichtern das Herausbringen desselben aus dem Ofen. Das Brennen geht ununterbrochen fort; das Erz wird von oben nachgefüllt. Man mengt grobes und feines Erz passend so, daß der Durchgang der Flamme dadurch geregelt wird.

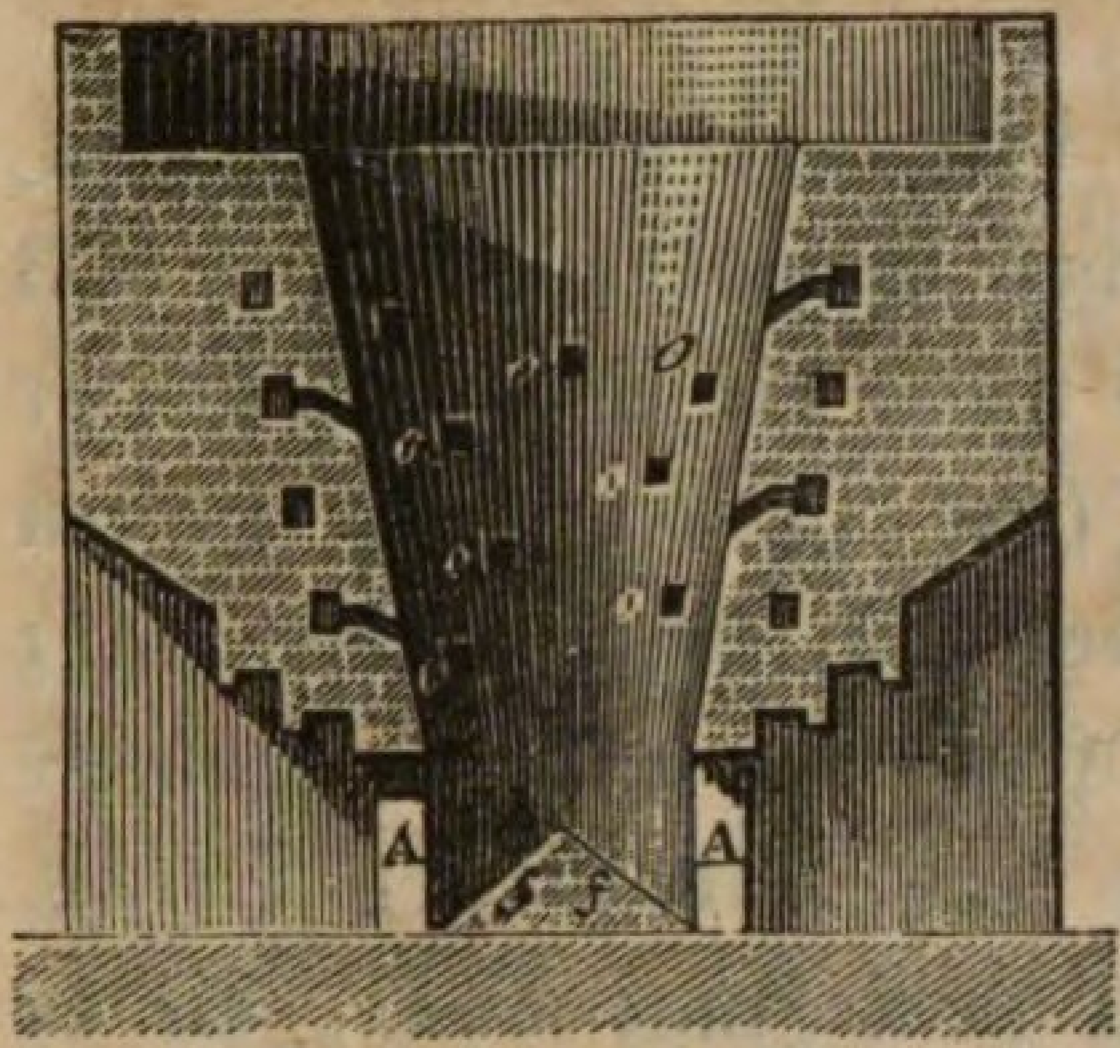


Fig. 502.

Bei dieser Calcination verliert das Erz seinen Gehalt an Wasser und Kohlensäure. Der Verlust beträgt etwa 25%. Die Heizung des Ofens geschieht mit Steinkohle.

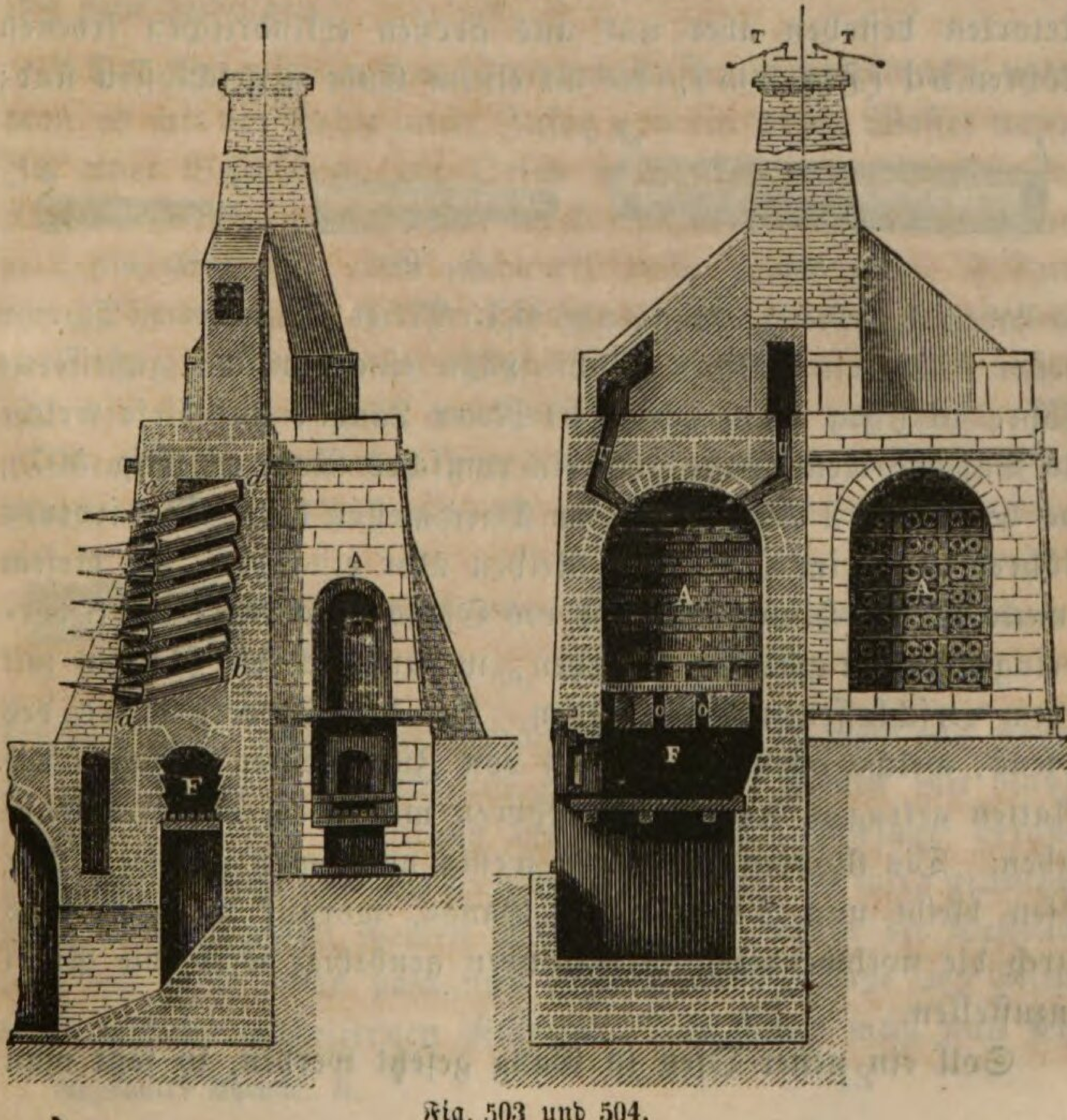


Fig. 503 und 504.

Das in den vertikalen Mühlen fein gemahlene und gesiebte Erz wird nun in die Hütte geliefert.

Der Reductionsofen besteht aus vier verbundenen Oefen, welche sämmtlich die Form cylindrischer Gewölbe A (Fig. 503 und 504) haben, und von der Sohle bis unter die Decke 2,6 Meter Höhe haben, die Hinterwand des Ofens ist die nach hinten zurückgeneigte Mauer d b; der Vordertheil a c ist aber ganz offen. Der Heerd F liegt unter der Ofensohle, und die Flamme tritt durch die 4 Feuerlöcher o, o in das Innere des Ofens. Oben in der Gewölbedecke öffnen sich zwei Züge U, U, die in den inmitten des Gemäuers stehenden Schornstein führen, der für alle 4 Oefen dient; er ist aber in 4 Gänge abgetheilt, von denen ein jeder seine besondere Klappe T hat. In jeden Ofen werden nun 42 Retorten aus feuerfestem Thon eingesetzt. Diese Retorten bestehen aber nur aus großen cylindrischen irdenen Röhren b d (Fig. 505), die an einem Ende d geschlossen sind;



Fig. 505.



Fig. 506.

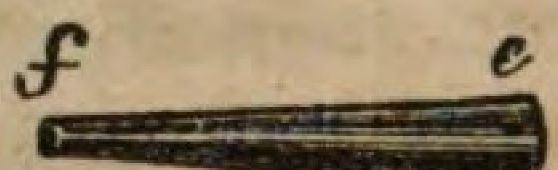


Fig. 507.

sie haben 1,1 Meter Länge und 0,15 Meter im inneren Durchmesser. In ein solches Rohr paßt eine conische gußeiserne Röhre cd (Fig. 506) von 0,40 Meter Länge; auf diese welche als Vorlage dient, paßt noch ein conisches Rohr e f (Fig. 507), das bei f nur 2 Centimeter im Durchmesser hat. Die irdenen Röhren liegen im Ofen in 8 Reihen über einander. Zu diesem Zwecke ist die Hinterwand b d des Ofens (Fig. 503) mit 8 vorspringenden Tragbänken versehen, worauf sich die Röhren mit ihrem verschlossenen Ende stützen. An der Vorderseite a c des Ofens, welche offen ist, werden von Ziegelsteinen 8 gußeiserne Platten getragen, worauf die Röhren mit ihrem vorderen Ende ruhen. Die Röhren liegen ein wenig nach vorn geneigt. Der Ofen bleibt nun 2 Monat im Gange, worauf man meistens durch die nothwendigen Reperaturen genöthigt wird, die Arbei einzustellen.

Soll ein neuer Ofen in Gang gesetzt werden, so setzt man

zuerst die offene Seite des Ofens mit Scherben von Ziegelsteinen und Tiegeln, die man mit Mörtel verbindet, zu. Man heizt mehrere Tage, anfangs schwach, bis endlich zur Weißglühhitze. Nach 4 tägigem Anheizen setzt man die Röhre ein. Hiezu muß allmählich die provisorische vordere Wand wieder geöffnet werden, wo man nun die vorher in einem besonderen Ofen zum Rothglühen erhitzten Röhren einlegt. Man verstreicht die Fugen, die zwischen der Röhre und der Vorderwand bleiben, mit Mörtel, und legt dann an jedes Rohr seine conische gußeiserne Vorlage an.

Wenn die Röhren oder Tiegel so im Ofen angetrocknet sind, so füllt man in sie zuerst nur wenig Erz mit Kohle gemischt ein; allmählig verstärkt man die Ladungen, aber erst in einigen Tagen ist der Ofen recht im Gange; von da wollen wir ihn nun verfolgen.

Das Erz wird in dem hölzernen Kasten herbeigebracht, worin man es mit der Kohle unter Zusatz von ein wenig Wasser mengt. Zu einer Beschickung der Oefen verwendet man 500 Kil. calcinirten Galmei und 250 Kil. trockne gepulverte Steinkohle; man mengt beides mit einer Schaufel recht genau. Die Füllung der Röhren beginnt 6 Uhr Morgens. Die Röhren sind vorher gereinigt von den vorigen Destillationsrückständen, und ebenso wie die Vorlagen mit einer eisernen Krücke ausgeputzt. Die unteren Röhren werden zuerst beschickt, wozu halbcylindrische eiserne Schaufeln (Fig. 508) dienen, die an einer eisernen Stange

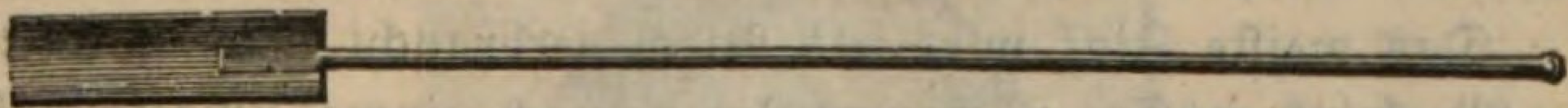


Fig. 508.

befestigt sind. Nach der Beschickung verstärkt man das Feuer. Kohlenoxydgas entwickelt sich reichlich und brennt mit blauer Flamme aus der Oeffnung der gußeisernen Vorlage heraus. Nach einiger Zeit wird die Flamme leuchtender, sie wird grünlichweiß und entwickelt weißen Rauch; dann beginnt die Destillation des Zinks; man paßt nun sogleich die Vorstöße von Eisenblech auf die gußeisernen Röhren. Das Feuer muß nun sehr

sorgfältig geleitet werden, damit die verschiedenen Theile des Ofens ziemlich gleiche Temperatur haben. Indessen ist die Hitze in den oberen Theilen des Ofens stets schwächer als in den unteren. Man beschickt deshalb die oberen Röhren mit dem leichter auszubringenden Rotherz, die unteren aber mit dem schwerer zu reducirenden Weißerz. Nach zweistündigem Feuern nimmt der Arbeiter die blechernen Vorstöße ab und rüttelt sie leer über einen Behälter aus Schwarzblech. Der daraus erhaltene Zinkrauch (cadmie), ein Gemenge von Zink mit Zinkoxyd, wird bei der nächsten Arbeit verschmolzen. Das Zink wird dann aus der Vorlage mit einem Kratzeisen in eine große Kelle aus Schwarzblech (Fig. 509) rein herausgezogen. Auf



Fig. 509.

dem flüssigen Zink schwimmt noch viel metallische Unreinigkeit, hauptsächlich Zinkoxyd. Man entfernt diese sorgfältig und gießt dann das Zink in die Formen, zu rechteckigen Platten, 30—35 Kil. schwer. Die blechernen Vorstöße werden gleich wieder aufgesetzt und fortgefeuert. Nach 2 Stunden zieht man das Zink wieder heraus und fährt so fort bis 5 Uhr Abends, wo die Arbeit fertig ist. Die Röhren werden sogleich gereinigt; die verdorbenen durch neue ersetzt. So werden zwei Arbeiten in 24 Stunden ausgeführt; beide zusammen liefern etwa 300 Kil. Zink und 12—15 Kil. Metallstaub. Der Galmei liefert bei diesem Verfahren 31% Zink; fast 10% bleiben im Rückstande. Dies rührt daher, daß dies Zink im Erze als kieselsaures Salz enthalten war, was sich mit Kohle allein nicht reduciren läßt.

Das meiste Zink wird als Blech verbraucht. Die Platten von Werkzink müssen zu diesem Zwecke noch einmal umgeschmolzen werden. Dies Umschmelzen geschieht in einem Reverberirofen, dessen Sohle elliptisch und nach hinten ein wenig geneigt ist. Am tiefsten Punkte der Sohle ist ein halbkugeliger Tiegel, in dem sich das geschmolzene Zink sammelt. Die Sohle besteht aus feuerfestem Thon. Eine Thür gestattet die Platten von Werkzink einzusetzen. Das geschmolzene Zink wird ausgeschöpft und in Platten gegossen, die zum Walzen die gehörige Dicke haben. Diese Platten werden in einem zweiten Ofen, neben

dem ersten wieder erhitzt, und zwar nur durch die heißen Gase, die aus dem ersten entweichen. Man erhitzt sie nicht über 100° und bringt sie dann zwischen die gußeisernen Walzen. Wenn sie die gehörige Dicke haben, so schneidet man sie in rechteckige Blätter von der verlangten Dimension. Die Schnitzel werden beim Umschmelzen mit zugesetzt. Früher wurde das Zink in gußeisernen Kesseln umgeschmolzen; dies hatte indessen den doppelten Nachtheil, daß die Kessel bald durchlöchert waren, und daß das Zink durch Aufnahme von ein wenig Eisen sehr an Güte verlor.

§. 923. Von jenem in Belgien gebräuchlichen Betriebe weicht das schlesische Verfahren bedeutend ab. Die Figur 510 giebt eine Ansicht des schlesischen Zinkofens von außen, Fig. 511

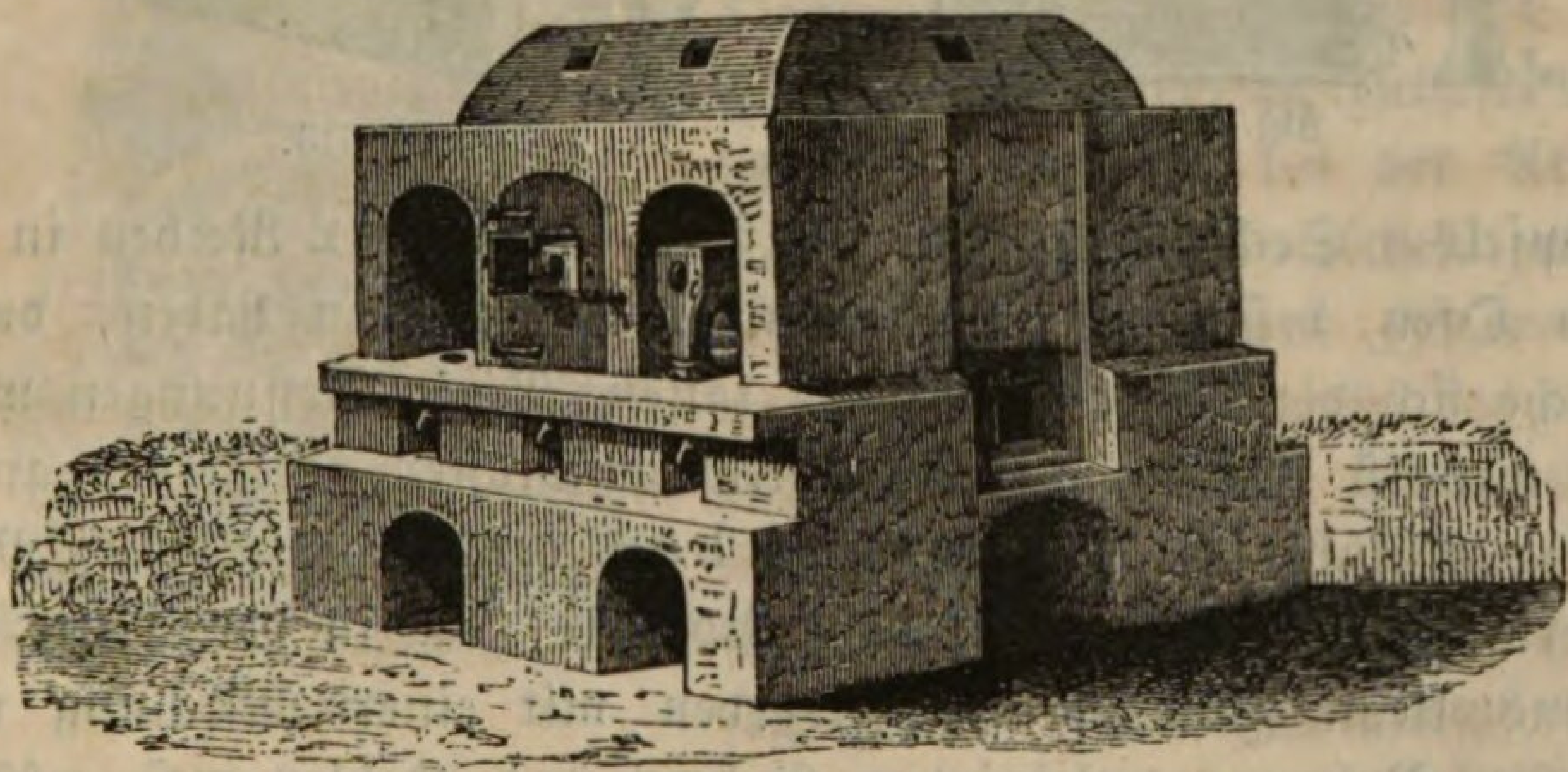


Fig. 510.

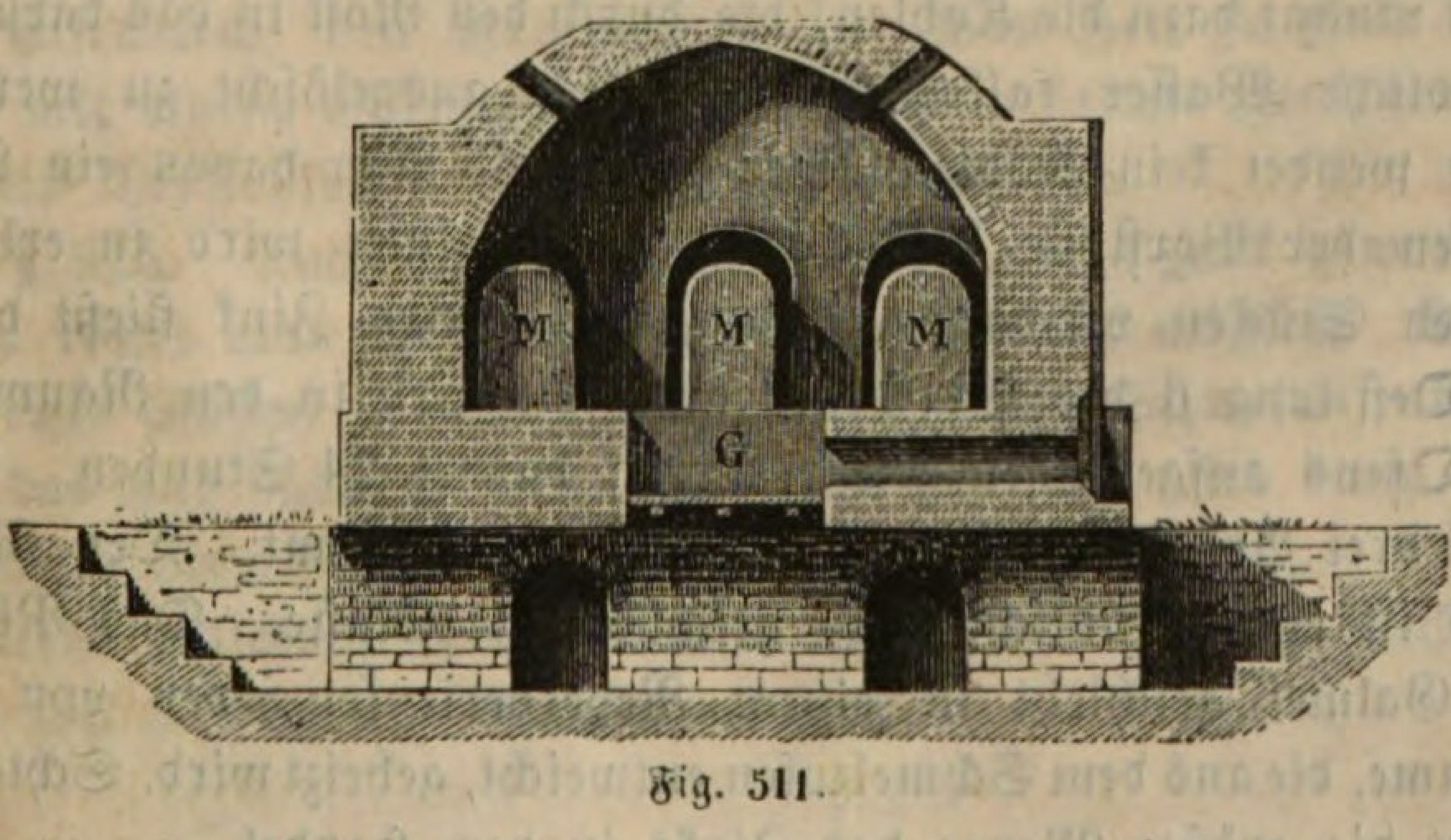


Fig. 511.

zeigt ihn im Vertikal-Durchschnitte. Die Destillation geschieht

in einer Art von Muffel aus gebranntem Thon M (Fig. 512 u. 515) etwa 1 Meter lang und 0,5 Meter hoch.

An der Vorwand haben diese Muffeln 2 Oeffnungen. Die untere Oeffnung a dient zum Ausräumen des Destillationsrückstandes und ist während der Destillation durch eine irdene gut verkitiete Thür geschlossen. In die obere Oeffnung paßt ein irdenes Rohr bcd, was rechtwinklig gebogen ist und sich in d öffnet. Eine Oeffnung bei i gestattet das Erz mittelst eines halbcylindrischen Löffels einzutragen. Diese Oeffnung ist während der Destillation geschlossen mittelst eines thönernen

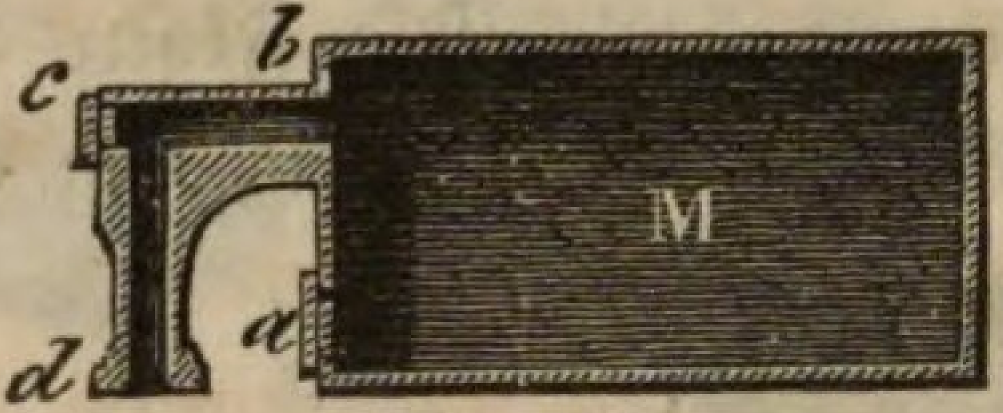


Fig. 512.

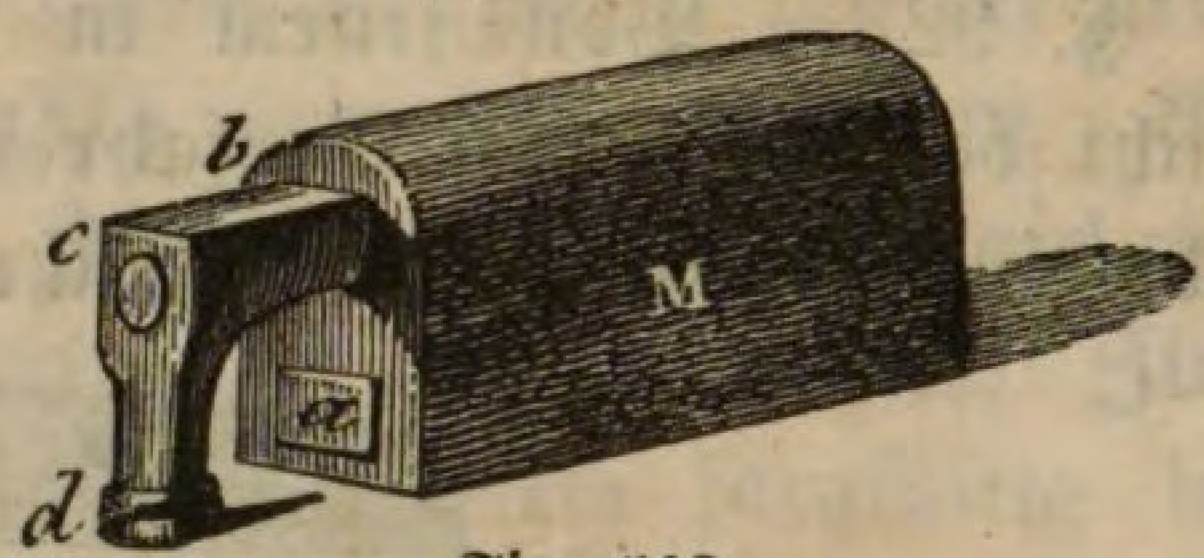


Fig. 513.

Stöpsels. Sechs oder zehn Muffeln liegen in 2 Reihen in einem Ofen, dessen zwei Seitenwände Oeffnungen haben, durch welche sich die Muffeln einsetzen lassen. Diese Oeffnungen werden mittelst Thüren aus Eisenblech geschlossen, die eine gar zu rasche Abkühlung der Vorstöße bcd verhüten sollen. Man feuert mit Steinkohle auf dem Roste G, der in der Mitte des Ofens liegt. Die Muffeln werden mit einer Mischung von gleichen Volumen calcinirtem Galmei und Kohlengruß gefüllt. Man nimmt dazu die Kohlen, die durch den Rost in das darunter befindliche Wasser fallen, um sogleich ausgelöscht zu werden. Man wendet kein Kohlenpulver an, weil man davon ein Verstopfen der Vorstöße befürchtet. Der Galmei wird in erbsengroßen Stücken verwandt. Das destillirende Zink fließt durch die Oeffnung d des Vorstoßes ab und wird in den Räumen t des Ofens anfgefangen. Die Arbeit dauert 24 Stunden. Erst nach drei Arbeiten wird die Muffel ausgeräumt. Der Rückstand ist eine grünliche halb geschmolzene Masse. Das Rösten des Galmei geschieht in einem Reverberirofen, der von der Flamme, die aus dem Schmelzofen entweicht, geheizt wird. Schlesien liefert die größte Menge des Zinks in den Handel.

§ 924. Bei dem belgischen und schlesischen Verfahren erfolgt die Destillation per ascensum. Das englische Verfahren bietet uns ein Beispiel der Destillation per descensum. Der englische Zinkofen gleicht in seiner Form sehr den Glasöfen. Derselbe ist rund (Fig. 514); der Heerd **F** befindet sich in der Mitte in gewissem Abstande unter der Sohle. Das mit Kohle gemengte Erz wird in die um den Heerd geordneten Tiegel gefüllt. Das Gewölbe hat mehrere Oeffnungen zum Einsetzen der Tiegel. Durch den Boden jedes Tiegels geht ein eisernes Rohr tt', welches auch durch die Sohle des Ofens hindurchgeht. Die obere Oeffnung des Rohrs ist vor der Füllung mit einem Holzstöpsel verschlossen, der sich bei der Arbeit rasch verkohlt und hinreichend porös wird, um zwar den Zinkdampf durchzulassen aber doch das Erz zurückzuhalten. Jeder Tiegel wird sorgfältig mit einem Deckel verschlossen und dieser mit Thon darauf fest gekittet. Der Zinkdampf verdichtet sich im Rohr, und fällt in Tröpfchen in einen Behälter u von Eisenblech, den man unterstellt. Von Zeit zu Zeit kratzt man mit einem Eisenstabe das im Rohr erkaltete Zink heraus, um ein Verstopfen der Röhren zu verhindern.

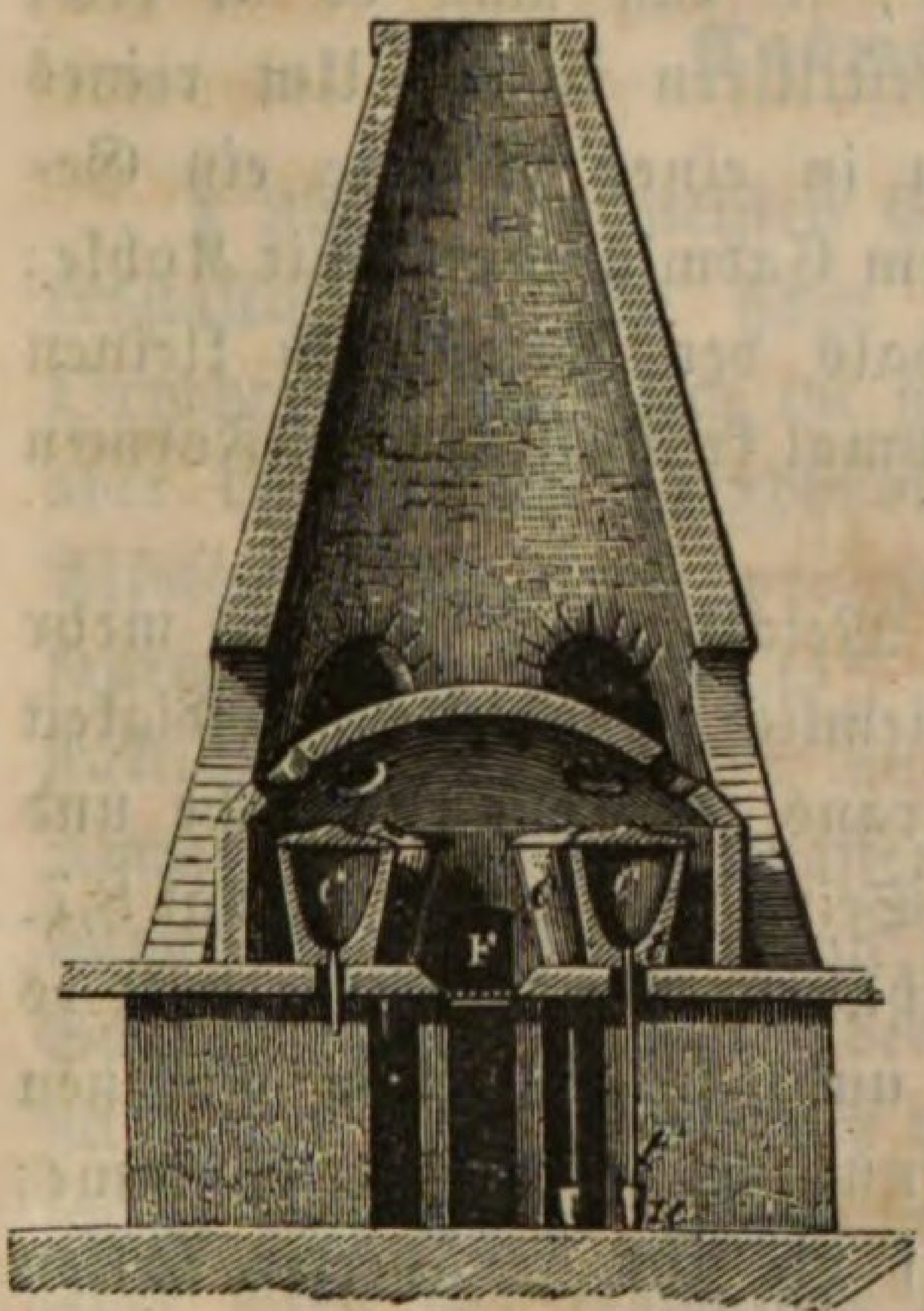


Fig. 514.

§ 925. Auch aus der Blende wird etwas Zink gewonnen. Hiezu röstet man die Blende so vollkommen als möglich. Durch das erste Rösten in Haufen wird der meiste Schwefel entfernt und das Erz dadurch zerreiblich gemacht. Es wird dann noch in einem Reverberirofen zum zweiten Male geröstet. Die so erhaltene Mischung von Zinkoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd wird mit Kohle, wie Galmei reducirt.

Cadmium.

Aequivalent: Cd=696,8.

§ 926. Das Cadmium ist noch leichter flüchtig als Zink; es destillirt schon bei Rothglühhitze, so daß man es in recht schwer schmelzbaren Glasretorten destilliren kann. Um reines Cadmium zu erhalten, erhitzt man in einer Retorte ein Gemenge von reinem oder kohlensaurem Cadmiumoxyd mit Kohle; das Cadmium verdichtet sich im Hals der Retorte in kleinen Tröpfchen, die beim Erstarren manchmal krystallisiren in Formen des regulären Systems.

Das Cadmium ist ein weißes Metall, doch geht es mehr ins Graue als Zinn. Es besitzt ziemlich große Geschmeidigkeit und Ausziehbarkeit, so daß man daraus sehr dünne Bleche und sehr feine Drähte angefertigt hat. Seine Dichtigkeit beträgt 8,7. Es schmilzt lange vor der Rothglühhitze. An der Luft hält es sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, beim Erhitzen entzündet sich sein Dampf und verbrennt mit leuchtender Flamme; die einen bräunlichen Beschlag auf die ihr genäherten kalten Körper absetzt. Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen das Cadmium unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf.

Verbindung des Cadmium mit Sauerstoff.

§ 927. Man kennt nur ein Oxyd vom Cadmium; welches man entweder durch Erhitzen des Metalls an der Luft erhält, oder durch Zersetzung des salpetersauren Salzes im Glühen. Es bildet ein braunes Pulver, welches auch bei der stärksten Hitze weder schmilzt noch sich verflüchtigt. Es verbindet sich mit Säuren zu Salzen und zwar zu ungefärbten Salzen, wenn die Säure ungefärbt ist. Reines Kali oder Natron fällt aus den Lösungen seiner Salze Cadmiumoxydhydrat als weißen permanenten Niederschlag.

Das Cadmiumoxyd besteht aus:

Cadmium	87,45
Sauerstoff	12,55
	100,00

Daraus ergiebt sich als Aequivalentgewicht des Cadmium = 696,8.

Cadmiumoxydsalze.

§ 928. Die meisten Cadmiumsalze sind farblos und leicht krystallisirbar. Die fixen Alkalien fällen daraus gelatinöses Oxydhydrat, unlöslich im überschüssigen Alkali; Ammoniak löst aber das gefällte Oxydhydrat leicht wieder auf. Kohlensaure Alkalien geben einen weißen Niederschlag von neutralen kohlensaurem Salz, $CdO.CO^2$, der sich nicht im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst, selbst nicht in kohlensaurem Ammoniak. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen der Cadmiumsalze, selbst wenn diese ziemlich stark sind, schön gelbes Schwefelcadmium. Denselben Niederschlag giebt auch Ammoniumsulfhydrat; ein Ueberschuß dieses letzteren löst den gelben Niederschlag von Schwefelcadmium nicht wieder auf. Durch blankes Zink wird das Cadmium in kleinen krystallinischen Blättchen gefällt.

Das schwefelsaure Cadmiumoxyd krystallisirt mit 4 Aeq. Wasser.

Verbindung des Cadmium mit Schwefel.

§ 929. Das Schwefelcadmium findet sich natürlich sehr selten krystallisirt. Künstlich erhält man es durch Fällung einer Cadmiumlösung durch Schwefelwasserstoff; das schön gelbe Pulver wird in der Malerei benutzt. Auf trocknem Wege kann man es durch Erhitzen des Oxydes mit Schwefel darstellen. Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird es nicht angegriffen, von concentrirter wird es aber unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst.

Verbindung des Cadmium mit Chlor.

§ 930. Das Cadmiumchlorür erhält man durch Erhitzen des Metalls in einem Strome von Chlorgas; es bildet sich eine schmelzbare weiße Masse, die bei stärkerem Erhitzen sublimirt. Auch durch Auflösen des Cadmium in Chlorwasserstoffsäure erhält man eine Lösung von Cadmiumchlorür; aus der man nach dem Verdampfen das Salz mit Krystallwasser erhält, welches in der Wärme sein Wasser verliert ohne sich zu zersetzen.

Bestimmung des Cadmium; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 931. Das Cadmium wird als geglühtes Oxyd bestimmt. Man fällt es meistens durch kohlensaures Natron. Es fällt vollständig, wenn auch die Lösung viele Ammoniaksalze enthält.

Von allen bisher betrachteten Metallen wird das Cadmium leicht durch Schwefelwasserstoffgas geschieden. Wenn die Lösung vorher durch Salzsäure schwach angesäuert war, so fällt nur Schwefelcadmium. Man wäscht es mit Wasser, was etwas Schwefelwasserstoff enthält, löst es wieder auf in Salpetersäure und fällt es kochend durch kohlensaures Natron.

Gewinnung des Cadmium.

§ 932. Das Cadmium kommt natürlich als Oxyd oder kohlensaures Salz fein eingesprengt im Galmei vor. Der schlesische Galmei enthält am meisten Cadmium. Bei der Reduction des Zinks wird das Cadmium gleichzeitig reducirt. Da es viel flüchtiger ist als Zink, so entwickelt es sich zuerst und verbrennt mit dem ersten Zinkdampfe, welcher frei wird. Man erhält so ein bräunliches Pulver, welches Zinkoxyd mit 5—6% Cadmiumoxyd ist. Dieses Oxyd wird mit ¼ seines Gewichts Kohlenpulver gemengt und in eisernen Röhren zum Rothglühen erhitzt. Das meiste Zink bleibt im Rückstande, weil die Tem-

peratur nicht hoch genug war. Das Cadmium destillirt mit einer Portion Zink und verdichtet sich im zweiten Blechrohr, was als Vorlage dient. Durch eine Wiederholung desselben Verfahren erhält man endlich in der Vorlage Cadmium, was nur einige Procente Zink enthält. Den Grad seiner Reinheit erkennt man leicht unter dem Hammer; ein kleiner Zinkgehalt reicht hin, um dem Cadmium seine Geschmeidigkeit zu nehmen. Zur völligen Reinigung muß man das Metall in Chlorwasserfäure lösen und durch ein Zinkblech fällen.

Zinn.

Aequivalent: S=735,3

§ 933. Das Zinn des Handels ist niemals ganz rein, sondern enthält stets kleine Mengen von Arsenik und von einigen fremden Metallen; das reinste ist das Malacca-Zinn. Um völlig reines Zinn darzustellen, behandelt man das käufliche Zinn mit Salpetersäure; das Zinn wird dadurch in ein weißes unauflösliches Pulver verwandelt, nämlich Zinnsäure, die Verunreinigungen des Zinnes werden aufgelöst. Man wäscht die Zinnsäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aus, um alle fremde Substanzen fortzuschaffen; worauf man dieselbe durch Erhitzen im Kohlentiegel reducirt.

Das Zinn ist ein weißes Metall im Glanz und Ansehn dem Silber ähnlich. Es besitzt einen gewissen Geschmack und einen bestimmten Geruch, der zumal hervortritt, wenn man das Metall einige Zeit zwischen den Fingern gehalten hat. Das Zinn ist sehr geschmeidig und läßt sich zu dünnen Blättern ausschlagen; bei 100° ist seine Geschmeidigkeit noch größer als bei gewöhnlicher Temperatur. Seine Zähigkeit ist dagegen unbedeutend, denn ein Draht von 2 Millim. Dicke reißt schon bei einer Belastung von 24 Kil. Beim Biegen dieses Metalles hört man

ein eigenthümliches Geräusch. Dieses sogenannte Schreien des Zinns hängt von der inneren krystallinischen Structur desselben ab. Die krystallinischen Theilchen reiben sich auf einander beim Biegen des Zinns. Die Stelle, welche gebogen wird erwärmt sich dabei, was bei mehrmals wiederholtem Biegen selbst in der Hand fühlbar wird.

Das Zinn schmilzt bei 228°; in der Weißglühhitze verdampft es merklich, aber diese Dämpfe haben nur eine schwache Tension, so daß der Gewichtsverlust, den das Zinn im Gebläsefeuer erleidet nur sehr unbedeutend ist. Es hat ein großes Bestreben krystallinisch zu werden; seine krystallinische Structur erkennt man leicht, wenn man das Zinn nur oberflächlich mit einer Säure ätzt, welche die äußere Haut fortnimmt. Das Metall zeigt dann ein Moiré in Folge der ungleichen Reflexion des Lichtes nach verschiedenen Richtungen durch die Stücke von Krystallblättern, welche durch die Säure bloßgelegt sind. Das Zinn läßt sich auch krystallisiren, wenn man mehrere Kilogr. desselben schmilzt und in einem erhitzten Sandbade langsam erkalten läßt. Sobald sich an der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, durchbohrt man diese mit einer glühenden Kohle und läßt den Rest des flüssigen Metalles ausfließen. An den Gefäßwänden findet man dann oft ziemlich große Krystalle, die aber selten scharf ausgebildet sind.

In langen glänzenden Prismen, von noch unbestimmter Form, kann man das Metall auf galvanischem Wege erhalten. Man gießt in ein Glas eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür, und auf diese vorsichtig, so daß sich beide nicht mischen, eine Schicht reinen Wassers. Man läßt nun ein Zinkblech durch beide Schichten hinabreichen; die Zinkplatte bedeckt sich bald mit schönen Krystallen von sehr glänzendem Zinn.

Die Dichtigkeit des Zinns ist 7,29; durch Hämmerung nimmt sie nicht merklich zu. Das Zinn läßt sich nicht pulvern im Mörser, weil es zu geschmeidig ist. Will man sehr fein zertheiltes Zinn haben, so muß man sich entweder der Zinnfeile bedienen, oder der sehr dünnen Zinnblättchen, des Stanniols oder des unächten Blattsilbers. Es läßt sich aber auch auf

folgende Weise recht fein zertheilen: man schmilzt Zinn in einer Schaale und schlägt es nun mit einem groben Pinsel bis es völlig erkaltet ist. Bei gutem Schlagen fallen die so erhaltenen Kügelchen sehr klein aus.

Das Zinn verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich an der Luft. Bei der Schmelzhitze bedeckt es sich aber rasch mit einer grauen Haut, die ein Gemenge von Zinnoxydul mit Zinnsäure ist. Bei höherer Temperatur geht die Oxydation rascher vorwärts; bei Weißglühhitze erfolgt eine wahrhafte Verbrennung mit weißer Flamme. Das Zinn zersetzt den Wasserdampf bei Rothglühhitze, und verwandelt sich in Zinnsäure.

Chlorwasserstoffsäure löst das Zinn unter Wasserstoffgasentwickelung. Verdünnte Schwefelsäure löst es nur in der Hitze unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, aber auch da nur langsam. Concentrirte Schwefelsäure mit Zinn erhitzt giebt schweflige Säure und schwefelsaures Zinnoxydul. Salpetersäure entwickelt dabei sehr reichlich Stickoxydgas. Wendet man verdünnte Säure an, so erfolgt die Umwandlung des Zinns in Zinnsäure ohne Gasentwickelung. Wasser und Säure zersetzen sich gleichzeitig und es entsteht salpetersaures Ammoniumoxyd (§ 122). In höchst concentrirter Salpetersäure, d. h. im Monohydrate, NO^5+HO, wird das Zinn gar nicht angegriffen und das Metall behält vollkommen seinen Glanz. Läßt man dann aber nur ein paar Tropfen Wasser dazukommen, so erfolgt die Zersetzung der Salpetersäure mit solcher Heftigkeit, daß die Masse oft aus dem Gefäße geschleudert wird.

Königswasser löst das Zinn leicht auf und man erhält, bei vorwaltender Chlorwasserstoffsäure, eine Lösung von Zinnchlorid.

Das Zinn zersetzt das Wasser bei Anwesenheit fixer Alkalien. Beim Erhitzen von Zinn in einer Lösung von Kali oder Natron bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas, zinnsaures Alkali.

Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff.

§ 934. Man kennt zwei bestimmte Oxyde des Zinns:
das Zinnoxydul, SnO;

das Zinnbioxyd SnO^2 oder die Zinnsäure.

Diese beiden Oxyde können sich mit einander verbinden und geben so mehrere Verbindungen, die nach ihrer Totalzusammensetzung betrachtet, als intermediäre Oxyde angesehn werden könnten.

Zinnoxydul, SnO.

§ 935. Man bereitet das Zinnoxydul durch Fällung einer Lösung von Zinnchlorür mit kohlensaurem Ammoniak; unter Entweichen von Kohlensäure entsteht ein weißer gelatinöser Niederschlag von Oxydulhydrat. Erhitzt man diesen in der Flüssigkeit zum Sieden, so verwandelt er sich in graues pulveriges wasserfreies Oxydul. Dieses zieht aber an der Luft höchst begierig Sauerstoff an und geht in Bioxyd über. In einem dichteren und beständigeren Zustande erhält man es, wenn man eine Lösung von Zinnchlorür mit Aetzkali fällt. Das Oxydulhydrat löst sich nun im überschüssigen Kali zu einem wirklichen Salze auf, worin es die Rolle einer Säure spielt. Erhitzt man aber die Lösung zum Sieden, so zerfällt diese Verbindung; das Oxydul fällt in kleinen schwarzen Krystallen nieder, die gewaschen, getrocknet und unverändert aufbewahrt werden können. Wenn diese Substanz im Oelbade etwa auf 250° erhitzt wird, so nimmt sie beträchtlich an Volumen zu und verwandelt sich in eine Masse kleiner brauner Blättchen, die sich mild anfühlen. Das Oxydul hat bei dieser Umwandlung keinen Gewichtsverlust erlitten, so daß dieselbe nur von einer Molekularumsetzung, wahrscheinlich durch eine Aenderung des Krystallsystems bedingt wird. Man kann diese braune Modification direkt erhalten, wenn man eine Lösung von Zinnchlorür mit überschüssigem Ammoniak fällt und die Lösung sieden läßt. Wird die Lösung des Oxyduls in Kali unter der Luftpumpe verdampft, so giebt sie schwarze Krystalle der ersten Modification. Läßt man aber eine Lösung von Zinnoxydul in Kali rasch stark einkochen, so zersetzt sich das Oxydul in metallisches Zinn, welches sich abscheidet, und in Zinnsäure die in Kali gelöst bleibt:

$$2(KO.SnO) = Sn + KO.SnO^2 + KO.$$

Endlich kann man das Zinnoxydul noch in Form eines rothen Pulvers erhalten, wenn man Zinnchlorür durch Ammoniak zersetzt, dann die Flüssigkeit einige Augenblicke sieden läßt und sie nun bei gelinder Wärme abdampft. Das Oxydul verwandelt sich in kleine schön rothe Körner, die aber schon durch einfaches Reiben mit einem harten Körper in braunes Oxyd verwandelt werden.

Wird das Zinnoxydul an der Luft erhitzt, so verglimmt es wie Zunder und verbrennt zu Bioxyd:

Das Zinnoxydul SnO besteht aus:

Zinn	88,03
Sauerstoff	11,97
	100,00

Das Aequivalent des Zinns ist demnach: 735,3.

Zinnsäure oder Zinnbioxyd, SnO^2.

§ 936. Die Zinnsäure, gewöhnlich kurz Zinnoxyd genannt, existirt in zwei isomerischen Modificationen, die sich von einander sehr bestimmt durch ihre chemischen Eigenschaften unterscheiden. Die erste Modification, die man Metazinnsäure genannt hat, ist das weiße Pulver, welches man durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn erhält. Die zweite, die Zinnsäure, entsteht bei der Zersetzung des Zinnchlorids mit Wasser, und bei der Zersetzung eines löslichen zinnsauren Salzes durch eine Säure. Die Metazinnsäure kommt in der Natur krystallisirt vor, in schönen, sehr glänzenden Krystallen, die dem zweiten Krystallsysteme angehören; sie sind meist dunkelbraun gefärbt, ihr Pulver ist gelblichweiß. Man erhält denselben Körper im hydratischen Zustande bei der Oxydation des Zinns mit Salpetersäure, durch Glühen jenes weißen Pulvers entsteht wasserfreie Metazinnsäure; das Hydrat ist $SnO^2 + 2HO$, wenn es nur an der Luft getrocknet wurde; bei 100° getrocknet, verliert es die Hälfte des Wassers.

Durch Erhitzen für sich wird die Metazinnsäure nicht zersetzt; aber sie wird leicht zu Metall reducirt in Berührung mit

Kohle und brennbaren Gasen. Die Metazinnsäure ist in Wasser, in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich merklich auf und die Verbindung wird nicht zerstört, wenn man ihr Wasser zusetzt. Erst beim Erhitzen zum Sieden wird die Metazinnsäure hydratisch, $SnO^2 + 2HO$ abgeschieden. Mit Chlorwasserstoffsäure giebt sie eine Lösung von Zinnchlorid, $SnCl^2$.

Die Metazinnsäure giebt mit den Alkalien krystallisirbare Salze. Schon in der Kälte löst sie sich leicht in Kalilauge auf; wenn man der Lösung Stücke von Kali zusetzt, so scheidet sich das metazinnsaure Kali in Form einer krystallinischen Kruste aus. Man breitet diese Krystalle auf einer unglasirten Porcellanfläche aus, welche die Mutterlauge einsaugt. Ihre Formel ist: $KO . 5SnO^2 + 4HO$. Das metazinnsaure Natron ist ganz analog zusammengesetzt. Man darf danach annehmen, daß das Aequivalent der Metazinnsäure in ihren neutralen Salzen nicht SnO^2, sondern Sn^5O^{10} ist. Das metazinnsaure Kali löst sich im Wasser unzersetzt auf; läßt man nun aber die Lösung verdunsten, so krystallisirt sie nicht wieder, sondern trocknet syrupförmig ein. Bei Rothglühhitze wird die Verbindung zersetzt in wasserfreie Metazinnsäure und Kali, welches nachher allein durch Wasser ausgezogen wird. Versetzt man die Lösung eines metazinnsauren Alkalis mit einer Säure, so fällt die Metazinnsäure nieder als eine gelatinöse Masse, die mehr Wasser zu enthalten scheint als das pulverige Hydrat $Sn^5O^{10} + 10HO$. Dieser gelatinöse Niederschlag löst sich in Ammoniak, während jenes pulverige Hydrat sich nicht darin löst. Erhitzt man den gelatinösen Niederschlag in der Flüssigkeit, so wird er schon in der Siedehitze unlöslich in Ammoniak.

Die Zinnsäure wird erhalten, wenn Zinnchlorid durch Wasser, oder wenn ein lösliches zinnsaures Salz durch eine Säure zersetzt wird. Sie bildet einen weißen gelatinösen Niederschlag, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure, welche die Metazinnsäure nicht lösen. Unter der Luftpumpe getrocknet ist sie $= SnO^2 + HO$. Eine geringe Temperaturerhöhung reicht hin, um die Zinnsäure,

selbst unter Beibehaltung ihres Wassers in Metazinnsäure zu verwandeln.

Die Zinnsäure ist leicht löslich in alkalischen Lösungen. Die Kalilösung derselben giebt beim Abdampfen unter der Luftpumpe schöne farblose, durchsichtige Krystalle von der Formel: $KO.SnO^2+4HO$. Man sieht hieraus, daß hier das Sättigungsvermögen der Zinnsäure 5mal so groß ist, als das der Metazinnsäure. Jenes Salz erhält man auch durch Schmelzen der Metazinnsäure mit Kalihydrat im Ueberschusse in einem Silbertiegel. Die Metazinnsäure wird hier also in Zinnsäure verwandelt. Die vollendete Umwandlung der Metazinnsäure erkennt man leicht, wenn man eine herausgenommene Probe der geschmolzenen Masse in wenig Wasser löst und hiezu überschüssige Salpetersäure hinzusetzt. Die anfangs gefällte Zinnsäure löst sich in der sauren Flüssigkeit wieder auf. Wenn etwas Metazinnsäure beim Schmelzen unverändert geblieben wäre, so würde sie dann ungelöst bleiben. Das zinnsaure Kali verliert zwar beim Erhitzen sein Wasser, aber es wird dann nicht zersetzt, wie das metazinnsaure Salz, sondern es löst sich unverändert wieder auf.

§ 937. Das Zinnoxydul bildet mit der Zinnsäure mehrere Verbindungen, die zum Theil als intermediäre Oxyde betrachtet sind. Wenn man Metazinnsäurehydrat mit einer concentrirten Auflösung von Zinnchlorür digerirt, so wird die Auflösung stark sauer und die Metazinnsäure verwandelt sich in ein gelbes Pulver, welches als ein metazinnsaures Zinnoxydul angesehn werden kann, es entspricht der Formel $SnO.S^5O^{10}+4HO$. Ein zinnsaures Zinnoxydul $SnO.SnO^2$ erhält man durch Auflösung von Eisenoxydhydrat in einer Auflösung von Zinnchlorür.

Zinnoxydulsalze.

§ 938. Nur wenige Salze sind von dieser Basis bekannt. **Schwefelsaures Zinnoxydul** erhält man durch Sättigung von warmer verdünnter Schwefelsäure mit frischgefälltem und noch nassem Zinnoxydulhydrat. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich kleine farblose Krystallblättchen ab. Dies Salz,

$SnO . SO^3$ ist in kaltem Wasser leicht und unzersetzt löslich; aber in der Wärme wird daraus ein basisches Salz abgeschieden. Das schwefelsaure Zinnoxydul giebt mit den schwefelsauren Alkalien Doppelsalze, die weniger leicht zersetzbar und leichter krystallisirbar sind, als das einfache schwefelsaure Salz.

Salpetersaures Zinnoxydul kann man in Auflösung erhalten, wenn man Zinnoxydulhydrat in schwacher Salpetersäure auflöst; versucht man die Lösung abzudampfen, so bildet sich Zinnsäure.

Salze in denen Zinnsäure und Metazinnsäure als Base auftreten.

§ 939. Wie wir gesehen haben, verbindet sich die Metazinnsäure mit den concentrirten Säuren, und Zinnsäure löst sich selbst in schwachen Säuren auf. Es entstehn wirkliche Salze, worin diese Säuren als Basen auftreten. Indessen sind dieselben bisher noch sehr unvollkommen untersucht.

Verbindungen des Zinns mit Schwefel.

§ 940. Das Zinn bildet mit dem Schwefel zwei Verbindungen; die erste, SnS, entspricht dem Oxydul, SnO; die zweite SnS^2 entspricht der Zinnsäure SnO^2.

Das Zinnsulfuret, erhält man durch Rothglühen eines Gemenges von Zinnfeile mit Schwefelpulver in einem irdenen Tiegel. Die geschmolzene Masse wird herausgenommen, gepulvert und nochmals mit Schwefel gemengt und zum Rothglühen erhitzt. So erhält man es als eine dunkelgraue Masse, die sich in sehr glänzende breite krystallinische Blätter spalten läßt. Dasselbe Sulfuret fällt wasserhaltig nieder, wenn eine Auflösung von Zinnchlorür durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird; es stellt einen dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag dar. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst das Zinnsulfuret unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf; aber verdünnte Säure hindert die Fällung des Zinnsulfurets aus einer Zinnchlorürlösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht.

Zinnchlorid, $SnCl^2$, giebt mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von wasserhaltigem Zinnsulfid, SnS^2. Leitet man Schwefelwasserstoffgas und Dämpfe von wasserfreiem Zinnchlorid durch ein dunkelrothglühendes Rohr, so setzt sich das Zinnsulfid in sehr glänzenden, schön goldgelben, krystallinischen Blättchen ab. Denselben Körper stellt man seit einiger Zeit fabrikmäßig auf trocknem Wege dar; er dient, unter dem Namen Musivgold, zum Bronziren von Holz. Man bereitet es folgender Maßen: Ein Amalgam von 12 Th. Zinn und 6 Th. Quecksilber wird in einem Mörser gepulvert und mit 7 Th. Schwefelblumen und 6 Th. Salmiak gemengt. Das Gemenge wird in eine langhalsige Retorte gebracht, und in einem Sandbade allmählig bis zum dunklen Rothglühen erhitzt. Schwefel, Salmiak, Zinnober (Schwefelquecksilber) und Zinnchlorür sublimiren und verdichten sich im Halse und an der oberen Wölbung der Retorte; am Boden derselben bleibt das Zinnsulfid oder das Musivgold als eine sehr leichte, goldgelbe Masse zurück, die aus einem Haufwerk von kleinen Krystallschuppen besteht. Der dabei stattfindende Proceß ist ziemlich verwickelt. Das sehr fein zertheilte Zinn verbindet sich bei wenig erhöhter Temperatur mit Schwefel zu Sulfid; aber das so gebildete Zinnsulfid ist amorph und ermangelt des krystallinisch-schuppigen Gefüges, wodurch es allein technisch brauchbar wird. Bei stärkerem Erhitzen würde es die Hälfte seines Schwefels verlieren und in Sulfuret verwandelt werden. Durch den zugesetzten Salmiak wird nun die zu große Erhitzung vermieden, weil dieser sich vor dem Rothglühen verflüchtigt und dabei eine beträchtliche Menge Wärme bindet; dieser erleichtert auch die Sublimation und Krystallisation des Musivgoldes, was durch diesen Dampf fortgerissen wird.

Verbindungen des Zinns mit Arsenik.

§ 941. Zinn und Arsenik verbinden sich leicht und in jedem Verhältnisse mit einander; diese Verbindungen sind sehr spröde und von krystallinischem Gefüge; in Chlorwasserstoff-

säure lösen sie sich unter Entwickelung eines Gemenges von Wasserstoffgas mit Arsenikwasserstoffgas.

Verbindungen des Zinns mit Chlor.

§ 942. Zinn bildet mit Chlor zwei Verbindungen: Zinnchlorür. $Sn\,Cl$, und Zinnchlorid, $Sn\,Cl^2$, entsprechend dem Oxydul $Sn\,O$, und der Zinnsäure $Sn\,O^2$.

Das Zinnchlorür erhält man durch Auflösung von Zinn in kochender concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird. Es wird fabrikmäßig dargestellt für den Bedarf der Färbereien.

Man läßt dort in großen Retorten aufgerollte Zinnstäbe oder besser gekörntes Zinn mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure sieden. Die gesättigte Lösung wird abgegossen und zur Krystallisation verdampft. Die so erhaltenen Krystalle, das Zinnsalz des Handels, haben die Formel: $Sn\,Cl. + 2\,HO$.

In wenig Wasser löst sich das Zinnchlorür unverändert auf; ein größerer Zusatz von Wasser zersetzt es aber und bewirkt die Ausscheidung von $Sn\,Cl + Sn\,O$. Hatte man dem Wasser vorher etwas Salmiak, Weinstein oder Salzsäure zugesetzt, so löst es sich klar auf.

Das krystallisirte Zinnchlorür giebt beim Erhitzen in einer Retorte leicht sein Wasser ab; dabei wird aber stets eine kleine Portion des Chlorürs zersetzt unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Bei Rothglühhitze destillirt dann unzersetztes Chlorür. Das Zinnchlorür bildet mit Chlorkalium und Chlornatrium leicht krystallisirbare Doppelchlorüre.

Das Zinnchlorür zieht den Sauerstoff sehr begierig an; schon an der Luft absorbirt es dies Gas; sehr vielen Oxyden entzieht es ihren Sauerstoff entweder ganz oder theilweise, so daß sie entweder zu einem niedrigeren Oxyde oder zu Metall reducirt werden. Quecksilber und Silber werden dadurch leicht metallisch gefüllt; Eisensesquioxyd und Kupferoxyd werden zu Oxydul reducirt.

§ 943. Das **Zinnchlorid**, $SnCl^2$, entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Zinn. Die Verwandtschaft beider Körper zu einander ist so groß, daß sich Zinnfeile entzündet, wenn man sie in eine Flasche streut, die mit trocknem Chlorgase gefüllt ist. Um es in etwas größerer Menge zu erhalten, bringt man Zinn in eine tubulirte Glasretorte, die mit einer gut abgekühlten Vorlage verbunden ist; durch den Tubulus läßt man einen Strom von trockenem Chlorgas eintreten. Das Zinn verbindet sich unmittelbar mit dem Chlor, bei geringer Erwärmung geht das Zinnchlorid in die Vorlage über. Da es meistens durch überschüssiges Chlor gelb gefärbt ist, so befreit man es davon durch Schütteln mit etwas Zinnfeile oder etwas Zinnchlorür, worauf es noch einmal destillirt werden muß. Man kann es auch dadurch erhalten, daß man in einer Glasretorte ein Gemenge von 1 Th. Zinnfeile mit 5 Th. Quecksilberchlorid (oder Aetzsublimat) destillirt.

Das Zinnchlorid bildet eine farblose Flüssigkeit, deren Dichtigkeit = 2,28 ist und die bei 120 ° findet; ihre Dampfdichte ist 9,2.

An der Luft stößt sie einen dicken weißen Rauch aus, weil das wasserfreie Chlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Tension hat; die von ihm gebildeten Dämpfe verbinden sich aber mit dem Wasserdampfe der Luft und bilden ein festes wasserhaltiges Chlorid, welches bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Tension mehr besitzt und sich deßhalb als ein Nebel niederschlägt. Läßt man in das wasserfreie Chlorid ein paar Tropfen Wasser fallen, so hört man ein Geräusch als ob man ein glühendes Eisen in Wasser taucht. Das Chlorid verbindet sich in diesem Falle mit Wasser unter starker Wärmeentwickelung und das wasserhaltige Chlorid, $SnCl^2 + 5HO$, setzt sich in schönen Krystallen ab.

Das wasserhaltige Zinnchlorid erhält man auch durch Auflösung von Zinn in Königswasser, welches überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthält, oder auch indem man Chlorgas durch eine Auflösung von Zinnchlorür leitet. Das wasserhaltige Zinn=

chlorid löst sich in einer geringen Menge Wasser unzersetzt; bei Zusatz von viel Wasser wird Zinnsäurehydrat ausgeschieden, falls man nicht das Wasser etwas durch Salzsäure angesäuert hat.

In der Hitze wird das hydratische Zinnchlorid zersetzt; Chlorwasserstoff entweicht und Metazinnsäure bleibt zurück. Beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsänre oder mit concentrirter Schwefelsäure verliert es sein Wasser und wasserfreies Chlorid geht als Destillat über.

Das wasserfreie Chlorid kannten schon die alten Alchemisten unter dem Namen: Liquor fumans Libavii.

In der Färberei findet noch eine Auflösung von Zinnchlorid unter dem Namen: Composition oder Physik Anwendung; man erhält sie durch Auflösen von Zinn in Salzsäure, der man nach und nach Salpetersäure zusetzt, wobei man jedoch Erwärmung der Flüssigkeit und Ueberschuß an Salpetersäure, der sich durch Fällung von Zinnsäurehydrat zu erkennen giebt, vermeiden muß.

Zinnchlorid verbindet sich mit vielen Metallchloriden zu krystallisirbaren Doppelchloriden, die alle 1 Aeq. Zinnchlorid auf 1 Aeq. des anderen Chlormetalles enthalten.

Hierher gehört das sogenannte Pinksalz der Färber, Ammoniumzinnchlorid, $NH^4Cl + SnCl^2$, was als weißes Pulver niederfällt, wenn eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür mit Salmiaklösung vermischt wird. Es läßt sich unzersetzt in farblosen Oktaëdern sublimiren. Beim Kochen einer verdünnten Lösung desselben wird alles Zinn als Zinnsäurehydrat gefällt.

Das wasserfreie Zinnchlorid bildet mit Schwefelwasserstoff unter Entwicklung von Chlorwasserstoff eine gelbe Flüssigkeit, $Sn^3Cl^4S^2$, worin also ⅓ des Chlors durch Schwefel ersetzt ist. Wasser fällt daraus Zinnsulfid. Mit Phosphorwasserstoffgas verbindet sich das Zinnchlorid zu einem gelben Körper, $PH^3 + SnCl^2$ (oder wohl $PH^3 + 3SnCl^2$).

Unterscheidungs - Merkmale für die löslichen Zinnverbindungen.

§ 944. Das Zinn bildet zwei Reihen löslicher Verbindungen: 1° diejenigen, welche dem Oxydul Sn O entsprechen, wozu das Chlorür gehört; 2° die der Zinnsäure und dem Zinnchlorid entsprechenden Verbindungen.

Charakter der Zinnoxydulsalze.

§ 945. Die Salze des Zinnoxyduls mit ungefärbten Säuren sind farblos; sie röthen stets Lackmus; wenn sie sich in wenig Wasser auflösen können, so werden sie durch viel Wasser unter Abscheidung eines weißen basischen Salzes zersetzt, was durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure vermieden werden kann.

Aetzende Alkalien fällen daraus weißes Oxydulhydrat, in der Kälte löslich im überschüssigen Alkali; beim Kochen wird es aber wieder als ein schwarzes Pulver gefällt. Ammoniak bringt darin auch einen weißen Niederschlag hervor, ohne ihn aber bei Ueberschuß wieder zu lösen.

Kohlensaure Alkalien geben ebenfalls einen weißen Niederschlag, überschüssig zugesetzt, lösen sie denselben aber nicht wieder auf. Beim Kochen wird der weiße Niederschlag geschwärzt.

Schwefelwasserstoff fällt die Zinnoxydulsalze dunkelbraun. Die Sulfhydrate der Alkalien geben damit einen schmutzigweißen Niederschlag, der sich in einem großen Ueberschusse des Reagens wieder auflöst.

Kaliumeisencyanür giebt damit einen weißen Niederschlag.

Quecksilbersalze werden von Zinnchlorür und Zinnoxydulsalzen reducirt, es bildet sich ein schwarzgrauer Niederschlag von sehr fein zertheiltem Quecksilber, welches sich beim Umrühren zu metallischen Tröpfchen vereinigt.

Goldchlorid giebt mit sehr verdünnten Zinnoxydullösungen einen purpurfarbigen Niederschlag, Cassius Goldpurpur; in concentrirteren Lösungen erscheint der Niederschlag braun.

Eisen- oder Zink-Blech fällt das Zinn in kleinen grauen Metallflittern, die unter dem Polirstahl die Farbe und den Glanz des gewöhnlichen Zinns annehmen.

Charaktere der löslichen Zinnverbindungen, welche der Zinnsäure entsprechen.

§ 946. Die wässrige Lösung des Zinnchlorids reagirt stark sauer, durch starke Verdünnung wird daraus weißes Zinnsäurehydrat gefällt.

Kali, Natron und Ammoniak geben einen weißen im Ueberschuß löslichen Niederschlag. Die dann zum Kochen erhitzte Lösung giebt keinen schwarzen Niederschlag, wie die Zinnoxydulsalze.

Kohlensaure Alkalien geben unter Entwickelung von Kohsäure einen weißen Niederschlag, der sich nicht im überflüssigen kohlensauren Alkali löst und beim Kochen nicht schwarz wird.

Kaliumeisencyarür giebt erst nach einiger Zeit einen weißen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff giebt einen schmutzig gelben Niederschlag, der sich erst nach einiger Zeit einstellt. Die Sulfhydrate der Alkalien geben in sauren Lösungen denselben gelben Niederschlag; im Ueberschuß zugesetzt, lösen sie ihn wieder auf.

Goldchlorid giebt damit keinen Niederschlag.

Quecksilbersalze werden nicht dadurch reducirt.

Eisen und Zink fällen das Zinn metallisch.

Bestimmung des Zinns; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 947. Das Zinn wird stets als geglühte Zinnsäure gewogen und berechnet. Bisweilen fällt man das Zinn als Sulfuret. Dieses wird dann aber durch Rösten im Platintiegel in Zinnsäure verwandelt; wobei man aber vor dem Glühen ein Paar Tropfen Salpetersäure zusetzen muß, um der Abscheidung von metallischem Zinn vorzubeugen, wodurch der Platintiegel rasch angegriffen werden würde. Wenn nach beendigtem Rösten der Tiegel erkaltet ist, so setzt man etwas kohlensaures Ammoniak hinzu, und erhitzt von Neuem, um die letzten Spuren von anhängender Schwefelsäure leicht zu verjagen.

Das Zinn läßt sich von allen bisher betrachteten Metallen mit Ausnahme des Cadmium, leicht trennen durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen. Die mit Schwefelwasserstoffgas völlig gesättigte Lösung läßt man in einem verschlossenem Gefäße einige Zeit stehen, worauf man sie einige Stunden bei 50—60° an der Luft digerirt. Man sammelt dann den Niederschlag auf dem Filter und verwandelt ihn, wenn er reines Schwefelzinn ist, durch Behandlung mit Salpetersäure in Zinnsäure.

Enthielte der Niederschlag aber Schwefelcadmium, so würde dieses durch Salpetersäure leicht aufgelöst werden, während das Zinn als Zinnsäure zurückbleibt. Mit der Lösung des Cadmium würde man dann nach § 931 verfahren.

Der Zinn - Hüttenproceß

§. 948. Das einzige Zinnerz ist die Metazinnsäure oder das Zinnoxyd. Dieses Mineral findet sich an seinem ursprünglichen Lagerungsorte nur im Urgebirge; es tritt mitten im Granit in kleinen oft unregelmäßigen Gängen auf. Manchmal findet es sich auch in dem Sande, der von zerstörten Gebirgsmassen jener

Art abstammt. Die Hauptlagerstätten des Zinnerzes oder Zinnsteins sind in Sachsen, Böhmen, in England (im Cornwallis) und in Ostindien. In der Bretagne findet sich zwar auch ein Zinnoxyd-haltiger Sand, derselbe ist aber zu arm, als daß man ihn bisher mit Vortheil hätte ausbeuten können. Das gepochte Zinnerz-führende Gestein, sowie der zinnführende Sand werden zuerst auf Waschwerken vom tauben Gestein befreit. Das Zinnerz ist viel dichter und härter als das Gestein, folglich giebt es im Pochwerk nur wenig Staub und es setzt sich viel leichter ab, als das Gestein. Vermöge dieses doppelten Vortheils läßt sich noch ein Zinnsand mit Vortheil waschen, der nur $\frac{1}{2}\%$ Zinn enthält.

Das gewaschene Erz besteht aus Zinnoxyd und einigen Erzen von großer Dichtigkeit, wie Schwefelmetallen, Schwefelarsenikmetallen, Eisenglanz u. s. w. Man röstet es entweder in Haufen oder im Ofen. Das Zinnoxyd erleidet dabei keine Veränderung, während die Schwefel- und Arsenikmetalle sich theilweise oxydiren und auflockern. Kommt das geröstete Erz nun wieder ins Pochwerk, so werden die gerösteten Theile leicht zerstampft, während das Zinnoxyd so gut wie unverändert bleibt. Durch erneutes Waschen des gepochten Erzes wird das beim Rösten Fremdartige leicht entfernt, und man erhält ein sehr reiches Erz, was oft mehr als 50% metallisches Zinn liefert.

In Sachsen schmilzt man das Erz in Schachtöfen von etwa 3 Meter Höhe (Fig. 515 und 516), die Schachtwände A bestehen aus Granitplatten. Die Sohle D wird von einem massiven Granitblocke gebildet, der passend ausgearbeitet ist und gegen die Ofenbrust, die Vorderseite ziemlich stark geneigt ist. Die geschmolzenen Massen fließen beständig in den äußern Tiegel B, der aus Granitplatten besteht, die innen mit Gestübbe bekleidet sind. Dieser Tiegel ist an seinem untern Theile mit einem Abstichloch versehen, das sich über einem gußeisernen Kessel C. öffnet.

Kohlen und Erz werden schichtenweise in den Ofen eingetragen. Zur Verstärkung des Feuers mündet die Düse eines Gebläses durch die Form O.

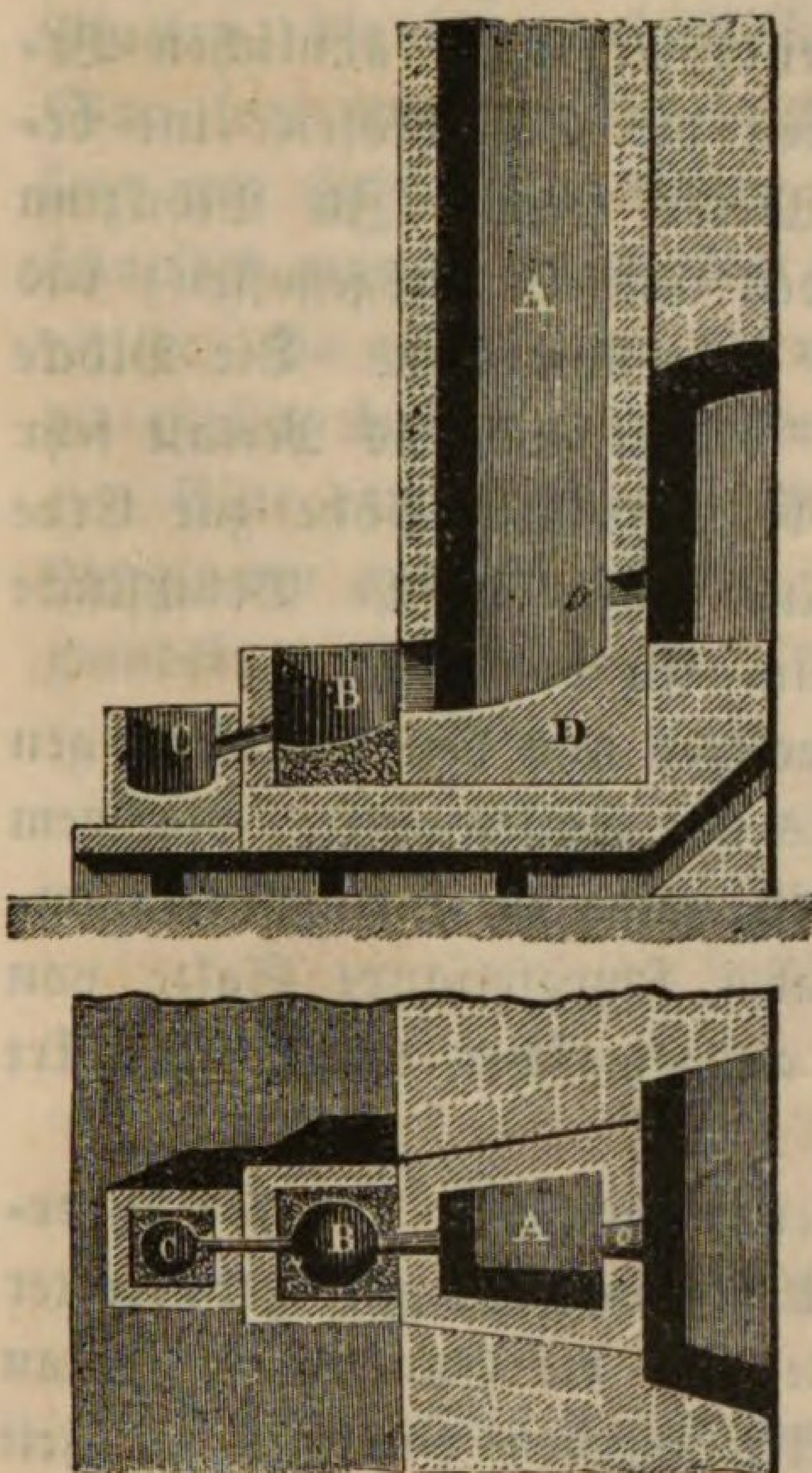


Fig. 515 u. 516.

Das Zinnoxyd wird durch das Kohlenoxydgas reducirt.

Die Gangart, meistens schon für sich leicht schmelzbar, giebt eine breiige Schlacke, die mit dem Zinn in den Behälter B abfließt. Dort wird die Schlacke von Zeit zu Zeit abgenommen. Wenn dann der Behälter B sich fast mit geschmolzenem Metall gefüllt hat, so wird es durch den Abstich nach C. abgelassen. Dort wird das flüssige Metall wiederholt mit einem grünen Holzstabe umgerührt, der sich dabei theilweise verkohlt, die gleichzeitig veranlaßte Gasentwickelung läßt die Unreinigkeiten aus dem flüssigen Metalle emporsteigen und ein Theil des eingemengten Oxydes wird zu Metall reducirt. Wenn sich das Metall fast auf seinem Schmelzpunkt abgekühlt hat, läßt man es absetzen, schöpft es dann mit eisernen Kellen aus und gießt es in Formen. Die obersten Metallschichten enthalten das reinste Zinn, am Boden sammelt sich der größte Theil der fremden Metalle an.

Da die Schlacken nicht zum völligen Flusse kommen, so halten sie viele Zinnkörner oder Zinngraupen zurück. Die reichsten Schlacken werden deshalb mit dem Erze verschmolzen. Die meisten Schlacken werden aber für sich in demselben Ofen geschmolzen, indem man dabei das Brennmaterial und den Wind verstärkt. Bei dieser Schmelzung werden die Schlacken dünnflüssiger und das Zinn wird aus ihnen besser ausgeschieden. Aber das so erhaltene Metall ist auch unreiner als das von der ersten Schmelzung. Man verkauft es als Zinn von geringerer Qualität.

§ 949. In England wird das aus den Zinnwäschen, den sogenannten Seifenwerken, stammende Erz einer ähnlichen Behandlung unterworfen. Nur haben die Schachtöfen eine bedeutendere Höhe, die auf 5—6 Meter steigt. Zu Blockzinn wird nur die obere Schicht aus den Tiegeln ausgegossen; das am Boden befindliche Metall wird umgeschmolzen. Die Blöcke werden bisweilen etwas über 100° erhitzt, wo das Metall sehr spröde wird und nun von einer beträchtlichen Höhe zur Erde fallen gelassen, wobei es in kleine krystallinische Bruchstücke zerspringt, die im Handel als grain-tin vorkommen.

Das sogenannte Bergzinn, welches aus den Granitgängen stammt, ist viel unreiner als das der Seifenwerke. Nachdem es einmal gepocht und gewaschen ist, wird es in einem Flammofen geröstet. Es bilden sich dabei schwefelsaure Salze von Kupferoxyd und Eisenoxydul, die ausgewaschen und krystallisirt werden.

Das Mineral wird auf's Neue gewaschen und der so erhaltene Schlich auf der Sohle des Flammofens mit gepulverter Steinkohle erhitzt. Als Flußmittel für die Gangart setzt man noch etwas Kalk zu. Die Schlacken werden von Zeit zu Zeit abgelassen und endlich gießt man das Zinn, was sich im inneren Behälter gesammelt hat, in Formen.

Das so erhaltene Zinn muß nun raffinirt werden; dies geschieht durch das Saigern, indem man das Metall auf der Sohle eines Flammofens langsam schmelzen läßt. Das reine Zinn schmilzt zuerst und läuft auf der geneigten Sohle zur Abstichöffnung, wo es abgelassen wird. Auf der Sohle des Ofens bleibt eine Legirung von Zinn mit fremden Metallen zurück. Oft ist man zur vollkommneren Reinigung des Metalls genöthigt die Saigerung zu wiederholen.

§ 950. Das zu Geschirren verwandte Zinn wird meistens, um es weniger spröde zu machen, mit etwas Blei versetzt, die dazu angewandte Legirung enthält meistens 18% Blei.

Das Zinn wird auch in sehr dünnen Blättchen, als Stanniol viel verbraucht, theils zur Spiegelbelegung, theils zum Einwickeln von mancherlei Gegenständen. Um das Stanniol zu

schlagen, gießt man zuerst aus Zinn von bester Qualität dünne Platten, die bis zu 1 Millimeter Dicke ausgehämmert werden. Man legt nun 8—10 solcher Platten aufeinander und fährt fort mit Schlagen. Wenn sie dünn genug geworden sind, so schneidet man sie durch, legt die Hälften aufeinander, und schlägt weiter. So geht's fort, bis wohl 100 Blätter aufeinander liegen, die endlich äußerst dünn geworden sind.

Eine der wichtigsten Anwendungen des Zinns ist die zum Verzinnen des Eisenblechs, welches dadurch in Weißblech verwandelt wird (§ 847).

Titan.

Aequivalent: Ti = 301,55 (Berzelius). *)

§ 951. Das Titan findet sich verbunden mit Sauerstoff in mehreren Mineralien: der Rutil ist fast reine Titansäure; das Titaneisen bietet Gemenge oder Verbindungen von Titansäure und Eisenoxyd dar. Viele Eisenerze enthalten geringe Mengen von Titan. Die kupferrothen Würfel von metallischem Glanz, die man schon oft im Bodenstein von Eisenhohöfen gefunden hat, wurden bisher für metallisches Titan gehalten; erst kürzlich hat Wöhler entdeckt, daß weder diese Würfel, noch die kupferfarbige metallische Masse, die durch Glühen von Titanchlorid-Ammoniak in Ammoniakgas erhalten wird, metallisches Titan sind. (Vergl. darüber § 954 bis) Der einzige bekannte sichere Weg, um reines metallisches Titan zu erhalten, bleibt das Verfahren von Berzelius, nämlich Kaliumtitanfluorür (§ 953 bis) mit Kalium in einem bedeckten Platintiegel zu erhitzen, wo sich dann unter starker Feuererscheinung Titan reducirt.

---

*) Ti = 314,7 (Regnault).

Die erkaltete Masse wird mit vielem lauwarmen Wasser übergossen und die leichteren Theile damit abgeschlämmt; das Titan bleibt als ein schweres, dunkelgraues, unkrystallinisches Pulver zurück, was bei starker Vergrößerung ganz die Farbe und den Glanz des Eisens zeigt, ohne alle Kupferfarbe, die auch unter dem Polirstahl nicht erscheint. Es verbrennt, in eine Flamme gestreut, noch hoch über derselben mit sehr glänzendem Sprühen. Schon bei 100° zersetzt es das Wasser unter schwacher Entwickelung von Wasserstoffgas. Salzsäure löst das Titan erst in der Wärme farblos auf unter lebhafter Wasserstoffentwicklung.

Verbindungen des Titans mit Sauerstoff.

§ 952. Man nimmt drei Verbindungen des Titans mit Sauerstoff an:

Das Titanoxyd, TiO,
Das Titansesquioxyd, Ti^2O^3,
Die Titansäure, TiO^2.

Die Titansäure ist darunter die wichtigste Verbindung. Sie findet sich in der Natur fast rein in drei Mineralien, die sich nicht bloß in ihrer Farbe, sondern auch durch verschiedene Krystallform und verschiedenes specifisches Gewicht unterscheiden: der Rutil in rothbraunen, rechtwinkligen, 4seitigen Prismen, deren Dichtigkeit =4,25 beträgt, der Brookit in geraden, rhombischen Prismen, gelbbraun, Dichtigkeit =4,15, und der Anatas in indigblauen oder braungelben, spitzen Quadratoktaëdern, deren Dichtigkeit =3,88 ist. Mit Eisenoxyd in wechselndem Verhältniß verbunden, findet sich die Titansäure im sogenannten Titaneisen. Der Rutil wird von Säuren und den Lösungen der Alkalien nicht verändert; in der Rothglühhitze wird er aber von ätzenden und kohlensauren Alkalien heftig angegriffen. Die Titansäure läßt sich in einem gelatinösen Zustande erhalten, worin sie sich mit Säuren verbinden kann. Man erhitzt zu diesem Zwecke fein gepulverten Rutil mit seinem 2—3fachen Gewichte Chlorbaryum in einem heftigen Gebläse-

feuer. Die geglühte Masse wird gepulvert und mit heißem Wasser vom überschüssigen, unzersetzten Chlorbaryum befreit. Der Rückstand besteht aus titansaurem Baryt und Eisenoxyd. Er wird in einer Porzellanschale mit concentrirter Schwefelsäure so lange erhitzt, bis der größte Theil der überschüssigen Säure verflüchtigt ist. Den Rückstand nimmt man in Wasser auf; den abgeschiedenen schwefelsauren Baryt filtrirt man ab. In der Auflösung befindet sich schwefelsaure Titansäure nebst schwefelsaurem Eisenoxyd in überschüssiger Schwefelsäure gelöst. Man fällt die Lösung mit überschüssigem Ammoniak, wodurch Titansäure und Eisenoxyd gefällt werden; man leitet nun Schwefelwasserstoff in die gefällte Flüssigkeit, das Eisenoxyd wird in schwarzes Schwefeleisen verwandelt, der ganze gelatinöse Niederschlag schwärzt sich; nachdem man einen Theil der Flüssigkeit abgegossen hat, setzt man nun eine Auflösung von schwefliger Säure hinzu, die das Schwefeleisen auflöst, indem sie es in unterschwefligsaures Eisenoxydul verwandelt. Wenn der Niederschlag vollständig entfärbt ist, so wird er abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen.

Die gelatinöse Titansäure löst sich in Säuren auf; erhitzt man die verdünnten Lösungen aber zum Sieden, so wird der größte Theil der Säure wieder gefällt. Wenn man die Säure allmählig erhitzt, so wird sie plötzlich auf einen Augenblick glühend, ehe der Tiegel selbst noch glühend ist; sobald dies Verglimmen der Säure stattgefunden hat, ist sie unlöslich in Säuren. Krystallisirbare Verbindungen der Titansäure mit Säuren sind nicht bekannt. Wird Titansäure mit Kali oder Natron geschmolzen, so nimmt die Masse beim Erkalten krystallinisches Gefüge an. Sobald man die Masse nun mit Wasser behandelt, so bleibt ein unlösliches, titansaures Alkali mit viel überschüssiger Titansäure zurück, während die alkalische Flüssigkeit nur sehr wenig Titansäure enthält.

Titansäure verwandelt sich beim Glühen im Kohlentiegel in einem starken Gebläsefeuer in eine schwarze Masse, die man als Titanoxyd, TiO, angesehen hat; indessen ist dieser Körper noch zu wenig untersucht.

Wird Titansäure in einem Strome von Wasserstoffgas sehr stark erhitzt, so verwandelt sie sich in ein schwarzes Pulver, dessen Zusammensetzung auf die Formel Ti^2O^3 führt. Dies Sesquioxyd entspräche dann dem Sesquichlorid, Ti^2Cl^3; aus diesem Chloride kann man das Sesquioxydhydrat durch Ammoniak als einen braunen Niederschlag erhalten, der sich aber schon unter Wasser rasch verändert, indem er zuerst schwarz, dann blau wird und endlich in weiße Titansäure übergeht. Bei dieser Verwandlung entwickelt sich gleichzeitig Wasserstoffgas. Durch Zersetzung des Titansesquichlorides mit Schwefelsäure erhält man ein schwefelsaures Titansesquioxyd, was aber sehr schwer krystallisirbar ist.

Verbindungen des Titans mit Chlor.

§ 953. Man kennt zwei Verbindungen des Titans mit Chlor: ein Sesquichlorür Ti^2Cl^3 und ein Bichlorid $TiCl^2$, welches der Titansäure TiO^2 entspricht.

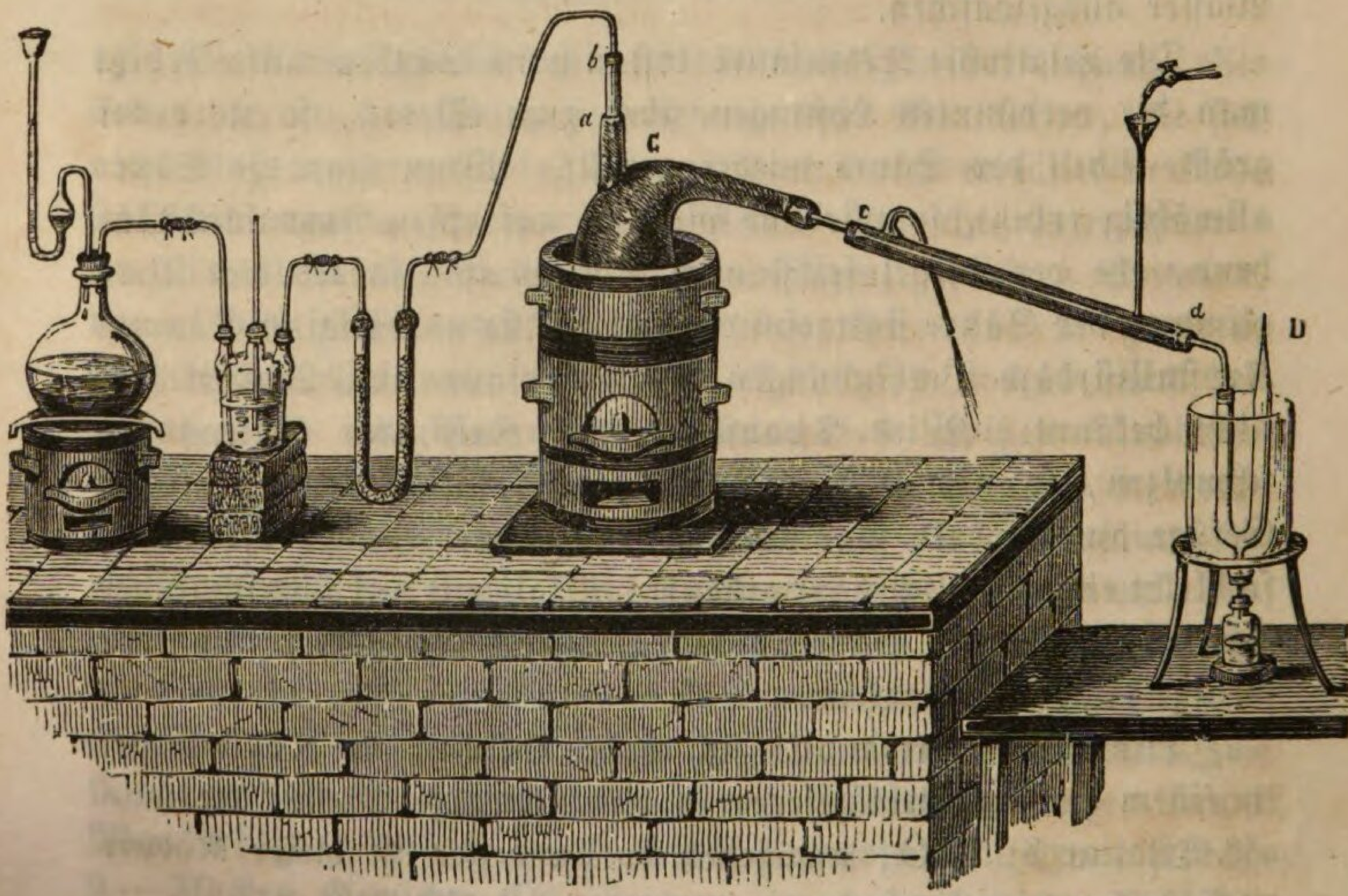


Fig. 517.

Das Titanbichlorid erhält man durch Rothglühen eines innigen Gemenges von Titansäure mit Kohle in einem Strome von Chlorgas. Dazu bedient man sich des Apparates Fig. 517, dessen schon oben (§ 245) bei der Darstellung von Chlorkiesel erwähnt wurde.

Man mengt Rutil, den man in ein feines, unfühlbares Pulver verwandelt hat, mit Kohle und macht das Gemenge mit etwas Oel zu einem Teige an, woraus man kleine Kugeln formt, die man in einem Thontiegel zum Rothglühen erhitzt. Die Kugeln, die dabei ihre Form behalten, bringt man in die irdene Retorte C, durch deren Tubulus a ein Porzellanrohr ab bis auf den Boden der Retorte reicht. Die Retorte wird in den Ofen eingesetzt und der Retortenhals mit dem Kühlapparat ca verbunden. Dann leitet man einen Strom von trockenem Chlorgas durch den Tubulus ab. Wenn der Apparat mit Chlorgas erfüllt ist, so erhitzt man die Retorte zum starken Rothglühen und fährt mit dem Durchleiten des Chlorgases fort; das Titanchlorid verdichtet sich dann im Kühlapparat. Es ist meistens von überflüssigem Chlorgas gelb gefärbt, auch enthält es Eisenchlorid. Das überschüssige Chlorgas wird durch Schütteln mit etwas Quecksilber entfernt, worauf man es durch Destillation aus einer Glasretorte vom Eisenchlorid befreit.

Das Titanbichlorid stellt nun eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit dar. Seine Dichtigkeit ist bei 0° = 1,761; es siedet bei 136°. Seine Dampfdichte ist = 6,836. Mit wenig Wasser verbindet es sich, wie das ihm ähnliche Zinnbichlorid, zu einer krystallisirten Verbindung. Durch einen größeren Zusatz von Wasser wird es zersetzt; weiße Titansäure wird ausgeschieden, die gebildete freie Chlorwasserstoffsäure hält dann einen Theil des Titanchlorids unzersetzt in Lösung. Die abgeschiedene Titansäure ist auch in mehr zugesetzter Chlorwasserstoffsäure löslich; läßt man die Lösung aber einige Zeit sieden, so scheidet sich wieder Titansäure aus und zwar in der sehr schwer löslichen Modification.

Leitet man einen Strom von trockenem Wasserstoffgas durch Titanbichlorid, was auf 100° erwärmt ist und läßt man die ge-

mengten Dämpfe durch ein rothglühendes Porzellanrohr streichen, so erhält man an den Wänden des Rohrs dunkelviolette Krystallblättchen von Titansesquichlorür. Dieses ist an der Luft zerfließlich, seine Lösung ist violettroth und eins der kräftigsten Reduktionsmittel. Gold, Silber und Quecksilber werden dadurch aus ihren Lösungen metallisch gefällt; Eisensesquioxyd und Kupferoxyd werden dadurch zu Oxydul reducirt; selbst aus schwefliger Säure wird dadurch Schwefel abgeschieden.

Aus der Analyse des Titanbichlorids hat man das Aequivalentgewicht des Titans berechnet.

Verbindungen des Titans mit Fluor. (6.)

§ 953 bis. Das Titanbifluorid, TiF^2, erhält man durch Destillation der Titansäure mit Flußspath und rauchender Schwefelsäure in Platingefäßen als eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Mit wenig Wasser verbunden, erhält man es in farblosen Krystallen, wenn man eine Lösung von Titansäure in Fluorwasserstoffsäure in Platingefäßen zur Syrupsconsistenz eindampft.

Werden die Krystalle mit viel Wasser in Berührung gebracht, so zerfallen sie in ein basisches Salz und eine saure Lösung, die der Kieselfluorwasserstoffsäure analog ist, nämlich: $HF + TiF^2$. Versetzt man diese Lösung von Titanfluorwasserstoffsäure mit Kali, bis der Niederschlag beständig zu werden anfängt, so giebt die dann abgedampfte Lösung beim Erkalten farblose, wasserfreie Krystallschuppen von Titanfluorkalium, $KF + TiF^2$; dieses Salz dient zur Darstellung des metallischen Titans.

Verbindung des Titans mit Schwefel.

§ 954. Die einzige bekannte Schwefelverbindung des Titans ist das Titansulfid, TiS^2. Es entsteht, wie das Zinnsulfid, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas bei 100° durch Titanbichlorid und darauf die gemengten Dämpfe durch

ein rothglühendes Glasrohr leitet. Die innere Glaswand bedeckt sich dabei mit metallglänzenden messinggelben Schuppen von Titanbisulfid.

Verbindungen des Titans mit Stickstoff. (B.)

§ 954 bis. Erst ganz neuerlich hat uns Wöhler drei verschiedene Verbindungen des Titans mit Stickstoff kennen gelehrt, und außer diesen eine Verbindung von Stickstofftitan mit Cyantitan, die man bisher für metallisches Titan hielt.

1) Einfach-Stickstofftitan oder Titanazotür TiN entsteht, wenn Titansäure in einem Strome von Ammoniakgas stark geglüht und erkalten gelassen wird. Es bildet ein dunkelviolettes Pulver, mit einem Stich ins Kupferfarbene. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Titansäure.

2) Zweidrittel Titanazotür, Ti^3N^2. Man erhält diesen Körper durch Sättigen von Titanchlorid mit trocknem Ammoniakgas und Erhitzen des so gebildeten weißen pulverigen Titanchlorid-Ammoniaks in einem Strome von Ammoniak. Es entweicht Salmiak und das zweidrittel Titanazotür bleibt in sehr glänzenden kleinen, dunkelrothen metallischen Schuppen zurück, die man bisher irriger Weise für metallisches Titan hielt, obgleich sie fast 30% Stickstoff enthalten. An der Luft erhitzt verbrennt es mit Funkensprühen zu Titansäure; auch von Salpetersäure wird es in Titansäure verwandelt.

3) Dreifünftel Titanazotür Ti^5N^3. Die vorige Verbindung Ti^3N^2 verliert beim Glühen im trocknem Wasserstoffgase einen Theil ihres Stickstoffs; indem Ammoniak entweicht, bleibt die neue Verbindung Ti^5N^3, in gold- oder messingfarbenen Blättchen zurück.

Eine Verbindung von Titancyanür mit drittel Titanazotür, $TiCy + 3Ti^3N$, findet sich häufig nach dem Verschmelzen titanhaltiger Eisenerze am Boden der Hohöfen beim Aufbrechen des Bodensteins in schön gelblichrothen metallglän-

zenden Würfeln, die man auch für reines metallisches Titan hielt, obgleich dieselben enthalten:

Titan	78,0
Stickstoff	18,1
Kohlenstoff	3,9
	100,0

Glüht man diese gelbrothen Würfel in Wassergas, so entwickelt sich Wasserstoffgas; leitet man dies Gas durch kaltes Wasser, so findet man nachher im Wasser Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure. Glüht man dieselben in trocknem Chlorgase, so erhält man Titanbichlorid, zugleich aber kleine schwefelgelbe Krystalle, die eine Verbindung von Titanbichlorid mit Cyanchlorid sind. Schmilzt man die Würfel feingepulvert mit Kalihydrat, so entwickelt sich Ammoniakgas und titansaures Kali. In Sauerstoffgas geglüht verglimmt das Pulver zu Titansäure; auch beim Erhitzen mit den Oxyden von Kupfer, Blei und Quecksilber werden die sehr fein geriebenen Würfel unter starkem Funkensprühen und Reduction jener Metalle zersetzt; bei der dabei entwickelten außerordentlich hohen Hitze schmilzt selbst Kupfer in einer Glasröhre zu Kugeln.

Die Entstehung dieser merkwürdigen Cyanverbindung reiht sich an die öfter in Hohöfen beobachtete Bildung von Cyankalium. Künstlich erhält man jenen Körper durch heftiges langes Glühen von Kaliumeisencyanür mit Titansäure; die geschmolzene Masse läßt unter starker Vergrößerung deutlich kupferfarbene krystallinische Theilchen erkennen, nach dem Ausziehn der Masse mit Salzsäure, bleiben dieselben mit Kohle gemengt zurück.

Unterscheidungs-Merkmale für die Verbindungen des Titans.

§ 955. Man erkennt das Titan an den Eigenschaften der Titansäure, die bereits früher angegeben sind; außerdem ist noch zu bemerken, daß eine Boraxperle in der Oxydationsflamme die Titansäure farblos auflöst, in der Reductionsflamme

aber tief violettblau gefärbt wird. Enthält Titansäure etwas Eisen, so färbt sich die Phosphorsalzperle im Oxydationsfeuer tief braunroth. Das Bichlorür erkennt man hauptsächlich daran, daß es in Ammoniakgas geglüht ein metallglänzendes kupferrothes Pulver von ⅔ Titanazotür hinterläßt.

Von dem Zinn, dem das Titan in vieler Beziehung ähnlich ist, läßt es sich vor dem Löthrohre leicht unterscheiden, indem die Zinnverbindungen, vor dem Löthrohre mit etwas Soda geschmolzen, sogleich ein Zinnkorn geben.

Bestimmung des Titans; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 956. Das Titan wird stets als geglühte Titansäure bestimmt. Um es von den bisher betrachteten Metallen zu scheiden, benutzt man bald die Unlöslichkeit der geglühten Säure in andern Säuren, bald die Flüchtigkeit des Titanbichlorids. Die Lösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt; wodurch sie sich von vielen Metallen, wie Zinn, Blei, Kupfer u. s. w. scheiden läßt.

Tantal, Niobium, Pelopium.

§ 957. In einem finnländischen Mineral, dem Tantalit, wurde die Tantalsäure von Ekeberg entdeckt. In dem amerikanischeu Columbit hatte schon früher Hatchett ein neues Metall erkannt, was er Columbium nannte; indessen verwechselte man lange die Metallsäuren des amerikanischen, wie des bayrischen Columbits mit Tantalsäure, bis H. Rose darin zwei besondere Metalle erkannte, die er Pelopium und Niobium nannte.

Nach H. Rose enthält auch der sibirische Yttrotantalit kein neues Metall, sondern Niobium, Wolfram u. s. w. während

R. Hermann behauptet, daß darin ein besonderes Metall, Ilmenium enthalten sei.

Alle diese seltenen Metalle haben indessen nur rein wissenschaftliches Interesse, weshalb wir nicht weiter auf ihre Betrachtung eingehen.

Blei.

Aequivalent: Pb = 1294,5.

§ 958. Das Blei, wie es im Handel vorkommt, ist oft schon sehr rein, was sich dann durch seine Biegsamkeit und große Geschmeidigkeit erkennen läßt. Ganz rein erhält man es durch Glühen von reinem krystallisirten salpetersaurem Bleioxyde in einem Kohlentiegel. Es hat eine bläulichgraue Farbe und auf einer frischen Schnittfläche einen lebhaften Metallglanz. Seine Dichtigkeit ist 11,445.

Das Blei ist sehr weich, so daß man es mit dem Messer schneiden kann, und es giebt auf Papier Spuren eines grauen Metallstrichs. Es ist schon in der Kälte sehr geschmeidig. Es läßt sich zu sehr dünnen Blättern schlagen und zu feinem Draht ausziehen. Diese feinen Metallfäden sind so biegsam und lassen sich knoten wie Hanffäden, sie haben aber wenig Festigkeit; ein Draht von 2 Millim. Dicke reißt schon bei 9 Kilogr. Belastung.

Das Blei schmilzt bei etwa 335°; bei Rothglühhitze verdampft es schon deutlich; destilliren läßt es sich aber doch nicht. Aus geschmolzenem Blei kann man nach demselben Verfahren wie beim Schwefel und Wismuth näher angegeben wurde, Krystalle erhalten, die jedoch selten scharf ausfallen, aber deutlich als Oktaëder zu erkennen sind.

An der Luft läuft das Blei bei gewöhnlicher Temperatur rasch an; dabei überzieht es sich aber nur mit einer äußerst zarten Haut, die man wohl als ein Suboxyd des Bleis angesehen hat. Wird das Blei aber an der Luft zum Schmelzen erhitzt, so oxydirt es sich rasch, zuerst läuft es an seiner Oberfläche mit Regenbogenfarben an, diese Haut verwandelt sich bald in ein gelbes Pulver. Bei Rothglühhitze geht dies rasch vorwärts. Das entstandne Oxyd, Pb O, schmilzt endlich und schützt, wenn es nicht abgegossen wird, das übrige Metall vor der oxydirenden Wirkung der Luft.

An feuchter Luft in Berührung mit sauren Dämpfen wird das Blei rasch oxydirt; die schwächsten Säuren, wie z. B. Kohlensäure, vermögen dies schon; sogar destillirtes Wasser wirkt hier als Säure, vermöge der Verwandtschaft des Wassers zum Bleioxyde. Eine Bleiplatte, die in Berührung mit der Luft in Wasser taucht, überzieht sich bald mit einer weißen Schicht von Oxydhydrat oder auch von basisch-kohlensaurem Bleioxydhydrat, welches oft unter der Lupe erkennbare kleine krystallinische Täfelchen bildet. Selbst das Wasser enthält dann etwas Bleioxydhydrat aufgelöst, so daß es von Schwefelwasserstoff geschwärzt wird. Wenn das Wasser aber auch nur wenig von einigen Salzen enthält, vorzüglich von schwefelsaurem Kalk, so erfolgt keine Oxydation. So erklärt sich, weßhalb unser Quell- und Brunnenwasser, wenn sie auch mit Blei in Berührung stehen, doch kein Blei aufgelöst halten.

Concentrirte siedende Chlorwasserstoffsäure greift das Blei nur langsam an. Verdünnte Schwefelsäure wirkt gar nicht darauf, wenn die Mitwirkung der Luft abgeschlossen ist. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Hitze darauf ein; es entweicht schweflige Säure und schwefelsaures Bleioxyd bleibt zurück. Salpetersäure löst das Blei am besten auf, schon bei gewöhnliger Temperatur löst sich das Blei darin unter Entwickelung rother Dämpfe auf; es löst sich als salpetersaures Bleioxyd.

Verbindungen des Bleis mit Sauerstoff.

§ 959. Wir kennen drei bestimmte Verbindungen des Bleis mit Sauerstoff:

das Suboxyd, $Pb^2 O$;
das Oxyd, $Pb O$;
das Bioxyd, $Pb O^2$;

außerdem kann sich das Bleioxyd noch in mehreren Verhältnissen mit dem Bioxyde verbinden, ein solches intermediäres Oxyd ist die Mennige.

Bleisuboxyd, $Pb^2 O$.

§ 960. Das Bleisuboxyd erhält man als ein schwarzes Pulver, wenn man oxalsaures Bleioxyd bei einer Temperatur von 300° in einem Oelbade oder in einem Bade von leichtflüssigem Metall erhitzt, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Es entweicht dabei Kohlenoxyd und Kohlensäure:

$$2(PbO.C^2O^3) = Pb^2O + 3CO^2 + CO.$$

Einige Chemiker haben dies Suboxyd nur als ein Gemenge von metallischem Blei mit Bleioxyd betrachten wollen. Aus dem folgenden Verhalten ergiebt sich indessen, daß diese Ansicht irrig ist. Reibt man nämlich das Suboxyd mit Quecksilber zusammen, so nimmt dies daraus durchaus kein Blei auf; existirte aber metallisches Blei in dem Pulver, so würde dieses von Quecksilber aufgelöst werden. Ferner löst Zuckerwasser aus dem Suboxyde kein Bleioxyd auf, was ebenfalls erfolgen müßte, wenn Bleioxyd mit dem Metall wirklich nur gemengt wäre.

Wird das Suboxyd mit starken Säuren behandelt, selbst im verdünnten Zustande, so zersetzt es sich in Bleioxyd, was sich mit der Säure verbindet, und in metallisches Blei. Auch durch Erhitzen über 400° wird es auf dieselbe Weise zersetzt,

worauf dann aus der erhitzten Masse durch Quecksilber Blei und durch Zuckerwasser Bleioxyd ausgezogen wird.

Wird Bleisuboxyd an der Luft erhitzt, so verglimmt es wie Zunder und verwandelt sich dabei in Bleioxyd PbO.

Bleioxyd, PbO.

§ 961. Man erhält das Bleioxyd als ein gelbes Pulver, wenn man salpetersaures oder kohlensaures Bleioxyd durch Glühen zersetzt. Es schmilzt bei Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinisch blättrigen Masse. Im Handel nennt man das pulverige Oxyd Massicot, das geschmolzene aber Glätte oder Bleiglätte. In Rissen der Mauerung von Bleiöfen findet man das Bleioxyd oft in deutlichen Rhomboedern. Wird das Bleioxyd in thönernen Tiegeln geschmolzen, so wird die Tiegelmasse stark davon angegriffen, indem sich das Blei mit der Kieselsäure verbindet; nach einiger Zeit wird der Tiegel durchlöchert.

Bleioxydhydrat erhält man als einen weißen Niederschlag durch Fällung einer kalten Lösung eines Bleioxydsalzes mit Ammoniak; es löst sich in Kali, Natron und Ammoniak. Diese Lösungen setzen beim Verdunsten wasserfreies Bleioxyd in braungelben Blättern ab, ähnlich denen der Glätte. Auch Barytwasser und Kalkwasser können statt des Ammoniaks dienen. Fällt man eine concentrirte Lösung eines Bleisalzes mit siedender Kalkmilch, so setzt sich das Bleioxyd in kleinen sehr schweren Krystallen von schön rother Farbe ab. Leichter erhält man diese Krystalle, wenn man eine concentrirte Natronlauge mit überschüssigem Bleioxyd kochen und die Flüssigkeit erkalten läßt; erfolgt das Erkalten langsam, so behalten die Krystalle ihre schön rothe Farbe, erfolgt dies aber rasch, so werden sie gelb. Das Bleioxyd kann sich also mit sehr verschiedenen Farben darstellen; alle diese Varietäten finden sich unter der Glätte des Handels.

Bleioxyd verhält sich gegen starke Basen wie eine wirkliche Säure; seine Lösungen in den Alkalien muß man als Salz-

lösungen betrachten. Die Verbindung des Bleioxydes mit Kalk hat man sogar krystallisirt erhalten. Eine Auflösung von Bleioxyd in Kalkwasser oder Kalkmilch dient oft zum Schwarzfärben der Haare, was darauf beruht, daß das Bleioxyd auf den in der thierischen Substanz enthaltenen Schwefel einwirkt, wodurch schwarzes Schwefelblei entsteht. Dieselbe Lösung dient auch bei der Darstellung des künstlichen Schildpatt.

Das Bleioxyd enthält:

Blei	92,83
Sauerstoff	7,17
	100,00

Der erwiesene Isomorphismus mehrerer Bleiverbindungen mit den analogen Verbindungen von Baryt und von Kalk läßt keinen Zweifel über die Formel des Bleioxydes. Wir schreiben sie PbO und das Aequivaldnt des Bleis wird 1294,5.

Bleibioxyd, PbO^2.

§ 962. Das Bleibioxyd, oft Bleisuperoxyd oder braunes Bleioxyd oder auch Bleisäure genannt, erhält man durch Behandlung von Mennige mit verdünnter Salpetersäure; diese Säure löst das Bleioxyd der Mennige auf, während sie deren Bleibioxyd ungelöst zurückläßt in Form eines braunen Pulvers. Man muß den Rückstand wiederholt mit neuer Säure ausziehn, bis sich kein Blei mehr auflöst. Man trocknet das Bioxyd dann unter 100°. Es entsteht ebenfalls, wenn man überschüssiges Chlorgas über fein zertheiltes in Wasser suspendirtes Bleioxyd leitet, oder wenn man unterchlorigsaures Alkali in eine siedende Lösung von essigsaurem Bleioxyd schüttet; das niederfallende Bioxyd enthält aber etwas Chlorblei, was sich in Wasser schwer auflöst, weshalb es mehrmals mit Wasser ausgekocht werden muß.

Das Bleibioxyd enthält:

1 Aeq. Blei	1294,5	86,67
2 „ Sauerstoff	200,0	13,33
	1494,5	100,00

Das Bioxyd verliert beim Erhitzen die Hälfte seines Sauerstoffs und wird zu Bleioxyd. Das Bioxyd kann sich nicht mit Säuren verbinden. An die Säuren, die sich noch höher oxydiren können, giebt es die Hälfte seines Sauerstoffs ab, worauf sich diese mit dem Bleioxyd verbinden. Es absorbirt schweflige Säure unter Erhitzung und wird dabei in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt; man bedient sich deshalb des braunen Bleioxydes oft bei Gasanalysen, um schweflige Säure aus einem Gasgemenge zu entfernen. Beim Erhitzen des Bioxydes mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich die Hälfte seines Sauerstoffs und schwefelsaures Bleioxyd wird gebildet. Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt entwickelt es Chlorgas, und Chlorblei $PbCl$ wird gebildet.

Das Bleibioxyd verbindet sich dagegen sehr wohl mit Basen, weßhalb es auch Bleisäure genannt wird. Es bildet mehrere krystallisirbare Salze. Das bleisaure Kali erhält man durch Erhitzen von oxydfreiem Bleibioxyd mit einer sehr concentrirten Kalilauge im Silbertiegel; das innige Gemenge wird schwach und langsam erhitzt. Wenn eine herausgenommene Probe in wenig Wasser gelöst mit Salpetersäure einen starken Niederschlag von Bleibioxyd giebt, so ist die Verbindung vollendet. Man schüttet dann ein wenig Wasser in den noch heißen Tiegel und gießt dies noch heiß ab. Beim Erkalten dieser Lösung erhält man farblose Oktaeder von bleisaurem Kali, $KO.PbO^2+3HO$. Die alkalische Mutterlauge enthält keine Bleisäure mehr, weil das Kalisalz in kalten alkalischen Flüssigkeiten fast unlöslich ist. Dagegen wird dies Salz von reinem Wasser rasch zersetzt.

Bleisauren Kalk und Baryt erhält man durch Erhitzung eines Gemenges dieser Basen mit Mennige. Diese Verbindungen sind in Wasser unlöslich.

Intermediäre Bleioxyde. Mennige.

§ 963. Wird feingepulvertes Bleioxyd oder Massicot bei mäßiger Hitze an der Luft erhitzt, so absorbirt es Sauerstoff und

verwandelt sich dabei in ein schön orangerothes Pulver, Mennige genannt. Je nach der Dauer der Röstung pflegt aber die Zusammensetzung verschieden zu sein. Setzt man das Rösten fort, bis keine Gewichtszunahme mehr statt findet, so entspricht die Mennige der Formel $2PbO.PbO^2$. Eine andere Verbindung, $3PbO.Pb^2$, hat sich krystallisirt in den Rissen eines Mennigofens gefunden. Durch Salpetersäure und Essigsäure wird die Mennige leicht in Bleioxyd und in Bleibioxyd zerlegt.

Ein Hydrat der Mennige erhält man, wenn eine Lösung von bleisaurem Kali in eine alkalische Bleioxydlösung gegossen wird; beim Trocknen verwandelt sich der gelbe Niederschlag indessen in rothe wasserfreie Mennige.

Die wichtigste Anwendung findet die Mennige bei der Bereitung von Krystallglas (§ 686). Um dieselbe darzustellen erhitzt man Massicot in einem Reverberirofen, bei einer Tempeperatur die nicht über 300° steigen darf. Der hiezu dienende Massicot wird meistens besonders dazu dargestellt, und zwar aus sehr reinem Blei. Man hat dazu Oefen mit 2 Etagen. In der untern, wo die stärkste Hitze wirkt, oxydirt man das Blei zu Massicot. Dabei hat man wohl zu achten, daß die Temperatur nie bis zur Schmelzhitze des Bleis steigt, weil sonst die gebildete Glätte sich nur sehr schwierig zu Mennige oxydirt. Der Massicot wird durch Schlämmen vom beigemengten metallischen Blei gereinigt, und dann im oberen Stockwerk durch die aus dem unteren entweichende heiße Luft erhitzt. Manchmal breitet man die Mennige nur einfach auf der Sohle des oberen Stocks aus und rührt sie von Zeit zu Zeit mit Krücken um; bisweilen stellt man aber auch den Massicot im Ofen in flache Kasten von Eisenblech auf. In einigen Fabriken bedient man sich nur eines einzigen Ofens, worin zuerst das Blei zu Massicot geröstet wird; nachdem man dann den gebildeten Massicot fortgenommen hat, stellt man denselben in flachen Schüsseln aus Eisenblech übereinander in dem noch heißen Ofen auf, dessen Thüren nun geschlossen werden. Nach dem Erkalten des Ofens ist die Umwandlung des Massicot in Mennige gewöhnlich noch nicht vollständig erfolgt, weshalb man genöthigt ist, das Ver=

fahren noch einmal zu wiederholen, wenn man Mennige von guter Qualität erhalten will.

Man erhält auch einige Mennige durch Zersetzung von Bleiweiß oder kohlensaurem Bleioxyd bei Luftzutritt. Die auf diese Weise erhaltene pflegt aber von blasserer Farbe zu sein, als die gewöhnliche.

Bleioxydsalze.

§ 964. Das Monoxyd PbO ist das einzige unter den Bleioxyden, welches sich als Basis mit Säuren zu Salzen verbinden kann. Es ist eine kräftige Basis; die neutralen Salze desselben haben eine große Neigung sich mit noch mehr Oxyd oder Oxydhydrat zu basischen Salzen zu verbinden, die sich oft als feste Verbindungen darstellen. Wenn dieselben in Wasser löslich sind, so bläuen sie gerötheten Lackmus. Die in Wasser und Säuren löslichen Bleisalze sind starke Gifte; in kleinen Gaben genommen erzeugen sie Leibschmerzen und Kolik. Die Bleiarbeiter und vorzüglich diejenigen, welche dem Staube von Bleiweiß ausgesetzt sind, leiden oft an der Folge einer Bleivergiftung, an der sogenannten Bleikolik. Man wendet dagegen am besten Getränke an, die mit etwas schwefelsaurem Natron versetzt sind, wodurch das Blei als unlösliches schwefelsaures Bleioxyd abgeschieden wird.

Schwefelsaures Bleioxyd.

§ 965. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in reinem Wasser fast ganz unlöslich; man erhält es deshalb als Niederschlag, wenn man eine Auflösung von Blei mit Schwefelsäure oder einem aufgelösten schwefelsaurem Salze versetzt. Als Nebenprodukt bekommt man es in großer Menge in den Färbereien bei der Zersetzung des Alauns mit essigsaurem Bleioxyd behufs der Darstellung von essigsaurer Thonerde. In sauren Flüssigkeiten, zumal in Schwefelsäure ist das schwefelsaure Bleioxyd etwas löslich. Soll also das Blei aus sauren Lösungen abgeschieden werden und fällt man es deshalb mit einem schwefel-

sauren Alkali als schwefelsaures Bleioxyd, so ist man doch genöthigt aus der filtrirten Flüssigkeit den Rest des Bleies durch Zusatz von starkem Weingeist oder auch durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzt, zumal beim Kochen, das schwefelsaure Bleioxyd und man erhält farblose Krystallblättchen von Chlorblei, was darauf beruht, daß das Chlorblei in freier Chlorwasserstoffsäure unlöslicher ist als das schwefelsaure Bleioxyd.

Durch Erhitzen wird das schwefelsaure Bleioxyd nicht zersetzt; es ist das einzige Sulfat eines Metalles der vierten Klasse, welches diese Beständigkeit besitzt. Wenn es in einem Thontiegel sehr stark erhitzt wird, so zeigt es sich hernach zwar an den Tiegelwänden zersetzt, was aber auf einer Wirkung der Kieselsäure des Tiegels beruht, indem sich kieselsaures Bleioxyd bildete. Beim Erhitzen mit Kohle wird es leicht reducirt; das Reductionsprodukt fällt aber verschieden aus, je nach der Temperatur und der Menge der Kohle. Bei überschüssiger Kohle und raschem Erhitzen erhält man Schwefelblei, PbS; bei langsam gesteigerter Hitze entweicht viel schweflige Säure und man erhält Halb-Schwefelblei Pb^2S. Mengt man es aber nur mit soviel Kohle, als gerade nöthig ist, um das Bleioxyd zu Metall, und die Schwefelsäure zu schwefliger Säure zu reduciren, so erhält man reines metallisches Blei; wendet man aber nur halb soviel Kohle an, so bleibt Bleioxyd PbO zurück.

Erhitzt man in einem Thontiegel 1 Aeq. schwefelsaures Bleioxyd mit 1 Aeq. Schwefelblei, so entwickeln sich 2 Aeq. schweflige Säure und es bleiben 2 Aeq. Blei zurück:

$$PbO.SO^3 + PbS = 2SO^2 + 2Pb.$$

Erhitzt man aber 2 Aeq. schwefelsaures Bleioxyd gemengt mit 1 Aeq. Schwefelblei, so entweichen 3 Aeq. schweflige Säure und es bleiben 2 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Blei zurück:

$$2(PbO.SO^3) + PbS = 3SO^2 + 2PbO + Pb.$$

Diese beiden Zusammensetzungen sind für den Bleihüttenproceß von Wichtigkeit. Eisen und Zink zersetzen das schwefelsaure Bleioxyd auf nassem Wege vollständig; man sieht dies

leicht, wenn man das Salz in Wasser suspendirt, ein paar Tropfen Säure zusetzt und einen Zink oder Eisenstab hinein stellt.

Beim Kochen des schwefelsauren Bleioxydes mit der Auflösung eines schwefelsauren Alkalis bildet sich kohlensaures Bleioxyd und schwefelsaures Alkali. Dieselbe Zersetzung findet beim Schmelzen statt.

Salpetersaures Bleioxyd.

§ 966. Das salpetersaure Bleioxyd erhält man durch Auflösung von Bleiglätte oder Bleiweiß in überschüssiger Salpetersäure; auch durch Auflösung von metallischem Blei in Salpetersäure, die dabei aber stets im Ueberschuß vorhanden sein muß. Die heiß gesättigte Lösung giebt beim Erkalten farblose reguläre Oktaeder von wasserfreiem salpetersauren Bleioxyd. Kaltes Wasser löst davon ⅛ seines Gewichts, heißes aber viel mehr. Auf eine glühende Kohle gestreut verpufft es wie Salpeter. Beim Erhitzen für sich entwickelt es Sauerstoff und Untersalpetersäure und Bleioxyd bleibt zurück. Es dient deshalb zur Darstellung (§ 118) der Untersalpetersäure.

Läßt man eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd mit Bleioxyd oder kohlensaurem Bleioxyd sieden, so erhält man beim Erkalten Krystalle von basisch salpetersaurem Bleioxyd $2PbO.NO^5+HO$ (was eigentlich ein Doppelsalz von salpetersaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat ist: $PbO.NO^5+PbO.HO$. B).

Eine noch stärker basische Verbindung, oder mit andern Worten, mit noch mehr Bleioxydhydrat verbunden, erhält man das salpetersaure Bleioxyd durch Fällung des neutralen oder des vorigen basischen Salzes mit Ammoniak; der weiße Niederschlag ist $4PbO.NO^5+3HO$ (oder eigentlich: $PbO.NO^5+3(PbO.HO)$. B). Ein großer Ueberschuß zersetzt aber endlich alles salpetersaure Bleioxyd und der Niederschlag ist nur Bleioxydhydrat.

Salpetrigsaures Bleioxyd.

§ 967. Wenn man metallisches Blei in dünnen Blättern mit

einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd in der Wärme digerirt, so löst sich eine große Menge von Blei ohne alle Gasentwickelung auf; die Lösung färbt sich gelb und setzt beim Erkalten Krystalle ab, die beim Uebergießen mit einer Säure reichliche salpetrige Dämpfe entwickeln. Die Zusammensetzung der entstehenden Salze ist jedoch verschieden je nach der Menge des aufgelösten metallischen Bleis.

1) Wenn eine mäßig concentrirte Lösung von 1 Aeq. salpetersaurem Bleioxyd bei 60—80° mit 1 Aeq. Blei digerirt wird, bis sich alles Metall gelöst hat, so erhält man eine gelbe Lösung, die beim Erkalten gelbe breite krystallinische Blätter absetzt, entsprechend der Formel $2PbO.NO^4+HO$. Die Zersetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$PbO.NO^5+Pb+HO=2PbO.NO^4+HO.$$

Diese Krystalle werden schon in der Kälte leicht durch kohlensaures Kali zersetzt, wobei kohlensaures Bleioxyd gefällt wird. Die Lösung giebt beim Abdampfen nach einander Krystalle von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali; es ist danach wahrscheinlich, daß jenes gelbe Bleisalz kein untersalpetersaures Salz ist, sondern ein Doppelsalz von einem salpetersauren mit einem salpetrigsauren Bleisalze. Man kann ihre Formel dann schreiben:

$$2PbO.NO^5+2PbO.NO^3+2HO.$$

2) Läßt man 3 Aeq. metallisches Blei mit einer Auflösung von 2 Aeq. salpetersaurem Bleioxyd digeriren, bis das Blei völlig gelöst ist, so erhält man aus der Auflösung beim Erkalten kleine orangegelbe Krystalle, die viel schwerlöslicher sind, als die gelben Krystallblätter; sie entsprechen der Formel $7PbO+2NO^4+3HO$; von kohlensauren Alkalien werden sie zersetzt; die Lösung giebt beim Verdampfen salpetersaures und salpetrigsaures Alkali. Als ein Doppelsalz von Salpetersäure und salpetriger Säure betrachtet, wäre demnach die Formel dieses Salzes: $4PbO.NO^5+3PbO.NO^3+3HO$. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn die Lösung des gelben blättrigen Salzes mit Bleioxyd gekocht wird.

3) Wenn man endlich eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd oder von einem der vorigen Salze lange Zeit mit über=

schüssigem Blei kochen läßt, bis die gelbe Lösung wieder wasserhell wird, so erhält man kleine rosenrothe Krystalle von der Formel $4PbO.NO^3+HO$.

4) Aus dem vorigen Salze erhält man das neutrale salpetrigsaure Bleioxyd, wenn jenes (3°) in Wasser suspendirt und mit Kohlensäure behandelt wird; wodurch von den 4 Aeq. Bleioxyd 3 Aeq. als kohlensaures Salz ausgeschieden werden. Die filtrirte Lösung giebt beim Verdunsten unter der Luftpumpe gelbe prismatische Krystalle von wasserfreiem neutralem salpetrigsaurem Bleioxyd, $PbO.NO^3$. Mit Hülfe dieses Salzes kann man leicht andere lösliche neutrale salpetrigsaure Salze darstellen, wenn man dies Bleisalz durch die Auflösung des kohlensauren oder schwefelsauren Salzes von der Basis zersetzt, die man mit der salpetrigen Säure verbinden will.

(Die einfachsten Formeln für die 4 vorigen Verbindungen sind folgende:

a) $PbO.NO^3$ . . . . (4°)

b) $PbO.NO^3+\left\{\begin{matrix}3PbO\\1HO\end{matrix}\right\}$ . . . . (3°)

c) $PbO.NO^3+\left\{\begin{matrix}2PbO\\2HO\end{matrix}\right\}+PbO.NO^5$ . . . . (1°)

d) $PbO.NO^3+\left\{\begin{matrix}5PbO\\3HO\end{matrix}\right\}+PbO.NO^5$ . . . . (2°)

Man sieht danach leicht, wie aus $2(PbO.NO^5)+2Pb+2HO$ c) entsteht; wie c) durch Kochen mit Bleioxyd in d) übergeht; aus $5PbO.NO^5+11Pb+4HO$ entstehen 4 Aeq. von b) unter Entwickelung von NO^2. (B.)

Phosphorsaures Bleioxyd.

§ 968. Man kennt mehrere Verbindungen von Bleioxyd mit Phosphorsäure; sie entsprechen den verschiedenen früher (§ 482) beschriebenen Modificationen der Phosphorsäure. Wenn man eine Auflösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron, $(2NaO+HO).PO^5+24HO$, in eine Auflösung von salpeter-

saurem Bleioxyd gießt, so erhält man einen weißen in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich in überschüssiger Säure, wie in Alkalien leicht auflöst; seine Formel ist $(2PbO + HO)\,PO^5$. Vor dem Löthrohre schmilzt er zu einer hellgelben Kugel, die beim Erstarren eine krystallinische Oberfläche annimmt. Man benutzt diese Eigenschaft bisweilen als Charakter für phosphorsaure Salze, indem man aus denselben dies Bleisalz darstellt.

Uebergießt man jenen weißen Niederschlag mit Ammoniak, so ist danach seine Zusammensetzung, $3PbO.\,PO^5$.

Natürlich findet sich ein phosphorsaures Bleioxyd mit etwas Chlorblei verbunden in regulär 6seitigen Prismen, die dem rhomboedrischen Systeme angehören. Seine Farbe geht vom Gelben ins Grünliche. Seine Formel ist: $3(3PbO.\,PO^5) + PbCl$.

Kieselsaures Bleioxyd.

§ 969. Kieselsäure und Bleioxyd lassen sich in jedem Verhältniß zusammenschmelzen und geben glasige Massen, die einen Stich ins Gelbe haben, wenn darin die Menge des Bleioxydes beträchtlich wird. Daß das kieselsaure Bleioxyd einen Bestandtheil des Krystallglases bildet, ist schon oben (§ 669) näher besprochen.

Thonerde-Bleioxyd, Bleioxydaluminat oder Bleigummi.

§ 970. Eine Verbindung, worin Bleioxyd als Basis und Thonerde als Säure auftritt, findet sich natürlich, entsprechend der Formel: $PbO.\,2Al^2O^3 + 6HO$.

Chromsaures Bleioxyd.

§ 971. Neutrales chromsaures Bleioxyd, $PbO.\,CrO^3$, fällt als ein schön gelbes Pulver, wenn man neutrales essigsaures Bleioxyd mit neutralem chromsauren Kali versetzt. Es wird in der Oelmalerei unter dem Namen Chromgelb angewandt;

auch in der Färberei wird es benutzt. Die Nuance der Farbe wechselt mit dem Grade der Verdünnung und der Neutralität, so wie der Temperatur der gemengten Lösungen. Das chromsaure Bleioxyd kommt natürlich, doch nur selten in schönen rothen Prismen vor, die sich durch ihren gelben Strich auszeichnen. Ein 2basisch chromsaures Bleioxyd, $2PbO. CrO^3$, erhält man durch Schmelzen des neutralen Salzes mit salpetersaurem Kali, wobei es sich am Boden des Tiegels in kleinen rothen Krystallen absetzt; man gießt dann das flüssige salpetersaure Kali ab und wäscht die Krystalle möglichst rasch mit Wasser ab.

Essigsaures Bleioxyd.

§ 972. Das essigsaure Bleioxyd wird in den Färbereien in bedeutender Menge verbraucht und gewöhnlich Bleizucker genannt. Man bereitet es durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure oder auch in gewöhnlichem Essig, wobei jedoch die Säure stets überschüssig vorhanden sein muß, weil sich sonst basisch essigsaures Bleioxyd bilden würde. Durch langsames Verdampfen jener Lösungen erhält man große Krystalle, deren Formel: $PbO. C^4H^3O^3+3HO$ ist. (Die Formel der reinen möglichst wasserfreien Essigsäure ist $C^4H^3O^3+HO$.) Die Auflösung des essigsaureu Bleioxydes ist völlig neutral. Sie absorbirt an der Luft etwas Kohlensäure; das dadurch entstandene kohlensaure Bleioxyd überzieht die inneren Wände der Flasche mit einer dünnen Schicht von kohlensaurem Bleioxyd, gleichzeitig nimmt die Lösung eine schwach saure Reaktion an. Die Krystalle des essigsauren Bleioxydes geben sowohl im luftleeren Raume, als beim Erhitzen ihr Wasser ab. In der Wärme schmelzen sie anfangs in ihrem Krystallwasser, welches bei 100° vollständig entweicht; bei 190° kommt dann das wasserfreie Salz zum Fluß. Es verliert nun Essigsäure, die jedoch bei dieser Temperatur schon zum Theil zersetzt wird unter Entweichen von Kohlensäure. Es bleibt dabei basisch (3/2) essigsaures Bleioxyd, $3PbO. 2C^4H^3O^3$, zurück, was bei weiterem Erhitzen dann

auch zersetzt wird. Das essigsaure Bleioxyd hat einen anfangs süßen, nachher zusammenziehend metallischen Geschmack: es löst sich in $\frac{7}{10}$ seines Gewichtes von kaltem Wasser.

Läßt man eine Auflösung von 2 Aeq. neutralem essigsauren Bleioxyd mit 1 Aeq. Bleioxyd kochen, so krystallisirt nach dem Erkalten das basische Salz $3PbO.2C^4H^3O^3+HO$. Nimmt man aber 2 Aeq. des neutralen Bleisalzes und 2 Aeq. Bleioxyd, so erhält man nach dem Kochen mit Wasser Krystalle von drittelessigsaurem Bleioxyde: $3PbO.C^4H^3O^3+HO$.

Wendet man aber überschüssiges Bleioxyd an, so erhält man eine sehr schwer lösliche Verbindung, die sich beim Erkalten fast vollständig absetzt, nämlich sechstel essigsaures Bleioxyd: $6PbO.C^4H^3O^3$.

Die Lösungen aller dieser basischen Salze reagiren deutlich alkalisch; sie bläuen geröthetes Lackmus. Durch Kohlensäure werden sie zersetzt, indem kohlensaures Bleioxyd gefällt wird, bildet sich eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit etwas freier Essigsäure.

Kohlensaures Bleioxyd.

§ 973. Das kohlensaure Bleioxyd kommt natürlich in farblosen durchsichtigen Krystallen vor, die dem vierten oder orthorhombischen Systeme angehören. Es ist isomorph mit dem Arragonit. Man erhält dies Salz durch doppelte Zersetzung, wenn man ein lösliches Bleisalz mit einem kohlensauren Alkali fällt. Es entsteht ein weißer Niederschlag, welcher wasserfreies neutrales kohlensaures Bleioxyd ist, das sich kaum etwas in Wasser löst.

Es findet in der Oelmalerei unter dem Namen Bleiweiß Anwendung. Man stellt es nach mehreren Verfahrungsarten im Großen dar, die zwar scheinbar sehr verschieden aussehn, jedoch im Wesentlichen alle darauf hinausgehn, daß man auf die eine oder die andere Weise ein basisch essigsaures Salz darstellt und dieses durch Kohlensäure zersetzt.

Ein Verfahren, was in Clichy bei Paris zuerst angewandt

wurde, besteht darin, Glätte in Essigsäure zu lösen bis sich ein stark basisches Salz gebildet hat, worauf man dieses durch Kohlensäure zersetzt. Die Kohlensäure wird dabei vom Feuer auf dem Heerde geliefert, auf dem die Kessel erhitzt werden, worin man die Essigsäure mit Bleioxyd sättigt. Die Luft wird mittelst eines Gebläses durch den Rost eingeblasen, worauf die Gase in einer Röhrenleitung der Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd zugeleitet werden. In einigen Gegenden benutzt man die aus der Erde strömende Kohlensäure hiezu (§ 253), z. B. in der Nähe von Andernach am Rhein. Das Bleioxyd wird hiebei fast vollständig als kohlensaures Salz gefällt; die Essigsäure befindet sich deshalb fast gänzlich im freien Zustande in der Lösung. Diese dient nun zur Lösung neuer Mengen von Bleioxyd. Da jedoch bei jeder Operation etwas Essigsäure verloren geht, so muß man jedesmal etwas frische Essigsäure zusetzen.

In England läßt man nur über Glätte, die mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyde oder mit Essigsäure benetzt ist, Kohlensäure streichen, die durch Verbrennen von Kohlen entsteht. Die größte Menge des in Frankreich verbrauchten Bleiweiß wird im Dep. du Nord nach dem sogenannten **holländischen Verfahren** erzeugt. Bleiplatten von 0,12—0,15 Meter Breite und 0,6—1^m Länge werden spiralförmig aufgerollt. Jede dieser Rollen Z (Fig. 518) wird in einen glasurten irdenen Topf gestellt, der innen ein paar Centimeter über dem Boden zwei Vorsprünge b, b hat, worauf sich die Bleirolle stützt. Auf den Boden des Topfes gießt man etwas Essig von geringer Qualität, welchen man aus Bier durch saure Gährung erhalten hat. Durch eine aufgelegte Bleischeibe mm wird der Topf nur unvollkommen verschlossen. Man setzt nun eine große Menge von diesen Töpfen, reihenweise, in ein Bett von Pferdemist ein, bedeckt das Ganze mit Stroh und stellt nun darüber die zweite Reihe auf; alle Zwischenräume werden mit Pferdemist ausgefüllt. So stellt man 5—6 Reihen über einander auf. Das Ganze wird mit

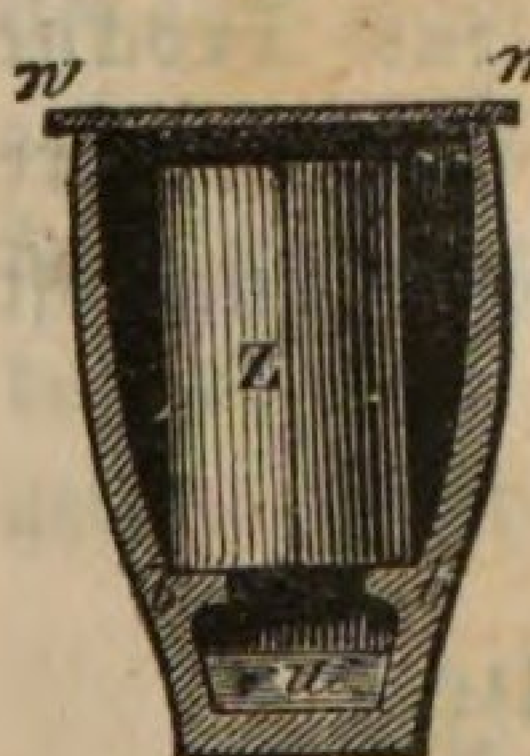


Fig. 518.

einer starken Lage Mist bedeckt, der von außen durch Planken zusammengehalten wird, so daß die Luft zur ganzen Masse langsam zutreten kann.

Der Essig in den Töpfen liefert Dämpfe von Wasser und von Essigsäure. Das Blei, was nun gleichzeitig mit der Luft und den sauren Dämpfen in Berührung ist, oxydirt sich rasch an seiner Oberfläche und bedeckt sich mit basisch essigsaurem Bleioxyde. Andererseits entwickelt sich bei der freiwilligen Zersetzung des Mistes Kohlensäure und zugleich beträchtliche Wärme, wodurch die Entwickelung der sauren Dämpfe wesentlich gefördert wird. Die Kohlensäure zersetzt das basisch essigsaure Bleioxyd und verwandelt es in kohlensaures Bleioxyd. Die freigewordne Essigsäure bildet eine neue Portion basisch essigsaures Salz, was dann wiederum durch Kohlensäure zersetzt wird u. s. w. Nach 14 Tagen ist die Arbeit fertig. Die Bleiplatten, welche als Deckel dienten, sind fast vollständig in kohlensaures Beioxyd verwandelt, die Rollen zeigen sich mehr oder weniger tief angefressen; sie werden aufgerollt und das kohlensaure Bleioxyd abgeklopft. Man setzt die Platten wiederholt in Töpfe ein, bis sie vollständig in Bleiweiß verwandelt sind. Das Bleiweiß wird fein gemahlen und durch Schlämmen gereinigt. Es wird endlich als nasser Brei in poröse irdene Töpfe gebracht.

Das Bleiweiß wird häufig mit etwas Schwerspath (schwefelsaurem Baryt) oder Kreide gemengt. Um dies zu bestimmen, braucht man das Bleiweiß nur in Salpetersäure zu lösen, wo Bleiweiß und Kreide aufgelöst werden, während Schwerspath zurückbleibt. Die Auflösung verdampft man zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, wo der salpetersaure Kalk gelöst wird, während das salpetersaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt.

Unterscheidungsmerkmale der Bleisalze.

§ 974. Die neutralen Bleioxydsalze mit farblosen Säuren sind farblos; die basischen Salze sind aber oft gelbgefärbt.

Kali und Natron geben in der Kälte weiße Niederschläge von Bleioxydhydrat, der sich im Ueberschuß des Alkali auflöst.

Kohlensaure Alkalien geben einen weißen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd, der sich nicht im Ueberschuß des Alkali löst.

Schwefelwasserstoff giebt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei, der selbst in sehr sauren Lösungen entsteht, falls es nicht an Schwefelwasserstoff fehlt. Die alkalischen Sulfhydrate geben denselben Niederschlag, der sich im Ueberschusse derselben nicht auflöst.

Schwefelsäure und Lösungen schwefelsaurer Salze geben einen weißen in Wasser unlöslichen, in Säuren sehr schwer löslichen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, der sich von schwefelsaurem Baryt und Strontian leicht dadurch unterscheidet, daß er von Schwefelwasserstoffgas geschwärzt wird.

Kaliumeisencyanür fällt die Bleisalze weiß.

Chorwasserstoff oder die Lösung eines Chlormetalles in eine etwas concentrirte und heiße Bleilösung gegossen giebt beim Erkalten kleine glänzende Krystalle von Chlorblei. Wendet man statt einer Chlorverbindung eine Jodverbindung an, so erhält man goldgelbe Blätter von Jodblei.

Eisen, Zink und Zinn fällen das Blei aus seinen Lösungen metallisch.

Vor dem Löthrohr sind die Bleiverbindungen erkennbar durch die leichte Reducirbarkeit des Bleis aus denselben, wenn sie auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt werden. Man erhält ein Bleikorn, was sich an seiner Weichheit und Geschmeidigkeit leicht erkennen läßt und vom Zinn dadurch unterscheidet, daß es auf der Kohle in der Oxydationsflamme erhitzt einen gelben Beschlag giebt, während derselbe beim Zinn weiß ist.

Verbindungen des Bleis mit Schwefel.

§ 975. Das Einfach-Schwefelblei, **PbS**, entsprechend dem Bleioxyde **PbO**, findet sich in der Natur in schönen, metallglänzenden, würfelförmigen Krystallen von dunkelbläulichgrauer

Farbe, es ist der bekannte **Bleiglanz** der Mineralogen; er bildet das gewöhnlichste und wichtigste Bleierz. Man kann es künstlich erhalten durch Zusammenschmelzen von gekörntem Blei mit Schwefel; bei der Verbindung erhitzt sich die Masse zum Glühen. Um es auf diese Weise rein zu erhalten, muß man das Produkt aber wieder pulvern und noch einmal mit Schwefel gemengt erhitzen. Dieselbe Zusammensetzung hat das schwarze Pulver, welches durch Schwefelwasserstoff aus den Bleisalzen gefällt wird.

Schwefelblei schmilzt bei Rothglühhitze; bei sehr langsamem Erkalten wird die Masse krystallinisch und ist deutlich nach den Flächen eines Würfels spaltbar. Das Schwefelblei ist etwas flüchtig. In einem Porzellanrohr läßt es sich in einem Gasstrome sublimiren. Die Wände des Rohrs bedecken sich dabei mit kleinen Würfeln von ausgezeichnetem Glanze.

Schwefelblei wird beim Rösten an der Luft leicht verändert; dabei entstehn verschiedene Produkte, je nach der Temperatur und der Leitung der Arbeit. Es bildet sich meistens viel schwefelsaures Bleioxyd und Bleioxyd; jedoch läßt sich dabei auch viel metallisches Blei erhalten. Wir haben oben (§ 965) gesehn, daß beim Erhitzen von 1 Aeq. schwefelsaurem Bleioxyd mit 1 Aeq. Schwefelblei, unter Entweichen von schwefliger Säure, 2 Aeq. metallisches Blei gebildet werden. Wenn man ferner 1 Aeq. Schwefelblei mit 2 Aeq. Bleioxyd erhitzt, so erhält man 3 Aeq. metallisches Blei und schweflige Säure:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2.$$

Daß diese verschiedenen Zersetzungen beim Rösten des Schwefelbleis Statt finden können, ist leicht einzusehn. Bei der Betrachtung des Bleihüttenprozesses werden sich mehrere Beispiele davon darbieten.

Das Schwefelblei wird von verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure nicht merklich angegriffen; von concentrirter Schwefelsäure wird es aber im Sieden unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, dagegen wird es von Salpetersäure, selbst von verdünnter, leicht

angegriffen. Wenn die Säure nicht zu concentrirt ist, so wird der Schwefel abgeschieden und salpetersaures Bleioxyd geht in Lösung; rauchende Salpetersäure oxydirt aber auch den Schwefel und es entsteht schwefelsaures Bleioxd; mit einer Salpetersäure von mäßiger Concentration erhält man einen Theil des Schwefels, als solchen, abgeschieden und zugleich einen Theil des Bleis als schwefelsaures Bleioxyd, während ein anderer Theil des Bleis als salpetersaures Bleioxyd in die Lösung übergeht.

Durch Erhitzen von 1 Aeq. Schwefelblei mit 1 Aeq. metallischem Blei erhält man ein Blei-Subsulfuret, Pb^2S, was bei der Bleihüttenarbeit beständig entsteht und den sogenannten Bleistein bildet. Das Schwefelblei scheint sogar noch bedeutendere Mengen von Blei aufnehmen zu können.

Verbindungen des Bleis mit Arsenik.

§ 976. Blei und Arsenik verbinden sich leicht mit einander und geben sehr spröde krystallinische Verbindungen.

Verbindungen des Bleis mit Chlor.

§ 977. Das Blei verbindet sich mit Chlor direkt sehr leicht; aber nur in einem Verhältnisse, nämlich zu Chlorblei, PbCl. Man kann das Chlorblei leicht erhalten durch Erhitzen von Bleiglätte mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch man es bald in farblosen kleinen spießigen Krystallen, bald in dünnen Blättchen erhält. In Wasser, zumal in kaltem, ist es wenig löslich, so daß beim Erkalten der kochend gesättigten Lösung der größte Theil des Chlorbleis in Krystallen wieder ausgeschieden wird. Bei Rothglühhitze schmilzt das Chlorblei und erstarrt zu einer hornartigen Masse, die sich mit dem Messer schneiden läßt. Bei höherer Temperatur fängt es an zu verdampfen. Chlorblei fällt auch nieder, sobald eine nicht zu verdünnte Bleilösung mit der Auflösung eines Chlormetalles versetzt wird.

Chlorblei und Bleioxyd können sich in mehreren Verhältnissen zu sogenanntem Bleioxychlorür verbinden, diese Verbindungen nehmen beim Erkalten krystallinische Struktur an. Sie

werden wegen ihrer schön gelben Farbe in der Malerei unter dem Namen: Mineralgelb, Casselergelb, Turners-Gelb angewandt. Das Casselergelb bereitet man durch Schmelzen von 10 Th. Mennige mit 1 Th. Salmiak. Man erhält eine breitblättrige Masse, deren Formel $PbCl + 7PbO$ ist. Turners Gelb erhält man, wenn ein Gemisch von 7 Th. Glätte und 1 Th. Kochsalz mit der passenden Menge Wasser zum Brei angemacht und das Ganze mehrere Tage sich selbst überlassen wird. Man wäscht dann das Natron aus und schmilzt den Rückstand im Tiegel.

Verbindung des Bleis mit Jod.

§ 978. Wird eine heiße concentrirte und neutrale Auflösung eines Bleisalzes mit einer Auflösung von Jodkalium versetzt, so scheiden sich beim Erkalten schön goldgelbe krystallinische Blätter von Jodblei, PbJ, aus.

Bestimmung des Bleis; seine Trennung von den bisher betrachteten Metallen.

§ 979. Das Blei wird entweder als wasserfreies Oxyd oder auch als schwefelsaures Salz bestimmt. Bisweilen fällt man es als kohlensaures Bleioxyd. Der Niederschlag wird beim Glühen in Oxyd verwandelt; in diesem Falle darf man jedoch den Niederschlag nicht mit dem Filter verbrennen, weil sonst durch die Kohle des Papiers metallisches Blei ausgeschieden würde, was einen Platintiegel verderben würde. Man läßt deshalb den Niederschlag vom Filter in den Tiegel fallen; das Filter steckt man an das Ende eines Platindrahtes und verbrennt es so für sich, wobei man es so über den Tiegel hält, daß alles in denselben fällt. Man benetzt den Inhalt mit ein paar Tropfen Salpetersäure und erhitzt langsam zum Rothglühen. Hätte man einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, so wären dieselben Vorsichtsmaaßregeln erforderlich, weil dies Salz

beim Erhitzen mit kohligen Substanzen leicht zu Schwefelblei reducirt wird.

Von den Alkalien trennt man das Blei durch Fällung entweder als kohlensaures oder als schwefelsaures Salz, oder als Schwefelblei; von den alkalischen Erden durch Schwefelwasserstoff, von der Magnesia und der Thonerde, so wie von den Oxyden von Mangan, Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel, Zink u. s. w. durch schwefelsaures Natron oder durch Schwefelwasserstoffgas, den man durch die saure Lösung leitet, wodurch dann nur Schwefelblei gefällt wird. Ebenso trennt man das Blei durch Schwefelwasserstoff vom Titan. Vom Zinn scheidet man es so, daß man zuerst beide Metalle durch kohlensaures Alkali aus der Lösung fällt, worauf man den Niederschlag glüht und mit Salpetersäure behandelt. Die Zinnsäure bleibt unlöslich zurück, während das Bleioxyd als salpetersaures Bleioxyd gelöst wird.

Prüfung der Bleierze auf trocknem Wege.

§ 980. Der Bleiglanz ist das wichtigste Bleierz. Sein Bleigehalt läßt sich folgendermaßen leicht bestimmen: Man mengt 20 Gr. gepulverten Bleiglanz mit 30 Gr. schwarzen Fluß und 5—6 Gr. ganz kleinen eisernen Nägeln. Das Gemenge wird in einem hessischen Tiegel bei starker Rothglühhitze geschmolzen. Der Bleiglanz wird zersetzt, aller Schwefel tritt theils an das Eisen, theils an das Alkali und das Blei scheidet sich geflossen ab. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, reinigt den Bleikuchen und plattet ihn unter dem Hammer aus, um sich zu überzeugen, daß er keine der kleinen Nägel eingeschlossen enthält, die man sonst leicht herauslösen würde. Er wird nun gewogen. Es geht zwar hiebei etwas Blei in die Schlacke über, dies kann jedoch meistens vernachlässigt werden für die technischen Zwecke.

Legirungen.

§ 981. Das Blei macht einen Bestandtheil mehrerer technisch wichtigen Legirungen aus. Die wichtigsten sind: das Lettern-

gut, woraus die Lettern der Buchdrucker gegossen werden, und die Legirungen aus Blei und Zinn, die zum Löthen, so wie zum Zinngießen dienen.

Die Legirung woraus die Buchdruckerlettern gegossen werden, enthält Blei und Antimon, in einem Verhältniß, was nahe zu der Formel Pb^2Sb entspricht; nämlich:

Blei	76,2
Antimon	23,8
	100,0

Häufig setzt man der Legirung noch (6—7%) Wismuth zu. Zu den Platten für Stereotypen nimmt man auch wohl etwas (1%) Zinn.

Die Analyse einer solchen Legirung führt man folgendermaßen aus: Man behandelt sie mit Salpetersäure und verdampft damit zur Trockne; dadurch verwandelt sich das Antimon zu Antimonsäure. Wasser löst aus dem Rückstande das Blei als salpetersaures Salz. Da sich das Antimon durch Salpetersäure aber nicht leicht vollständig in Antimonsäure verwandeln läßt, so reducirt man sie am besten zu Metall durch Erhitzen in einem Strome von Wasserstoffgas. Das Blei kann man aus der Lösung als schwefelsaures Oxyd fällen. Wenn die Legirung Wismuth enthielte, so müßte man nach der Behandlung der Legirung mit Salpetersäure und nach dem Verdampfen den Rückstand in schwach mit Salpetersäure versetztem Wasser auflösen, um Blei und Wismuth in Lösung zu erhalten. Durch vorsichtiges Sättigen mit Ammoniak, würde nur Wismuth gefällt, während das Blei in Lösung bliebe. Die vollständige Scheidung von Blei und Wismuth bietet indessen noch Schwierigkeiten dar.

Blei und Zinn lassen sich in allen Verhältnissen leicht zusammenschmelzen. Die Schmelzbarkeit der daraus gebildeten Legirungen ist, je nach dem Verhältniß beider Metalle, sehr verschieden:

Reines Blei schmilzt bei	. . . .	335°,
Die Legirung Pb^3Sn „	. . . .	289°,
„ „ $PbSn$ „	. . . .	241°,
„ „ $PbSn^2$ „	. . . .	196°,
„ „ $PbSn^3$ „	. . . .	186°,
„ „ $PbSn^4$ „	. . . .	189°,
„ „ $PbSn^5$ „	. . . .	194°,
Reines Zinn „	. . . .	225°.

Die leicht schmelzbarste Legirung entspricht also der Formel $PbSn^3$; sie schmilzt leichter als eins der Metalle, woraus sie besteht. Diese Legirungen scheiden sich leicht aus beim Erkalten der geschmolzenen Masse (§ 315).

Die Legirung der Zinngießer enthält gewöhnlich auf 100 Th. Zinn 12—18 Th. Blei, wodurch das Zinn mehr Härte erlangt und sich auch besser auf dem Drehstuhle bearbeiten läßt.

Das Bleiloth besteht aus 2 Th. Blei und 1 Th. Zinn.

Das Schnellloth der Klempner aus 1 Th. Bl. u. 1 Th. Zinn. Um eine Legirung aus Blei und Zinn zu analysiren, braucht man aus derselben nur das Blei durch Salpetersäure heiß auszuziehen, das Zinn bleibt als unlösliche Zinnsäure zurück, die nach dem Glühen gewogen wird. Die Menge des Bleis ergiebt sich aus der Differenz.

Der Bleihüttenproceß.

§ 982. Das Blei findet sich in der Natur in zahlreichen Mineralien; die wichtigsten sind: das Schwefelblei, PbS, oder Bleiglanz, und das kohlensaure Bleioxyd, $PbO.CO^2$, oder Weißbleierz, auch Bleispath genannt; von geringerer Bedeutung für die Bleigewinnung sind die folgenden Mineralien: schwefelsaures Bleioxyd, $PbO.SO^3$, phosphorsaures Bleioxyd mit Chlorblei oder Grünbleierz, $3PbO.PO^5+PbCl$, ferner der Bournonit, den man als ein Doppelsalz aus zwei Schwefelsalzen betrachten kann, nämlich: $(Cu^2S)^3.SbS^3+2[(PbS)^3.SbS^3]$; wegen ihres seltenen Vorkommens ganz unwesentlich

für die Bleigewinnung sind Selenblei, Chlorblei, dann wolframsaures, chromsaures und vanadinsaures Bleioxyd.

Der Bleiglanz findet sich meistens auf Gängen im Urgebirge und Uebergangsgebirge; er kommt indessen oft auch in Lagern im Uebergangsgebirge und im unteren Secundärgebirge vor. Endlich findet er sich auch in gewissen Sandsteinen, die dem bunten Sandstein angehören, körnig eingesprengt, aus denen er leicht mechanisch abgeschieden werden kann, wenn der Sandstein nicht zu hart ist.

Der Bleiglanz wird immer einer mechanischen Aufbereitung unterworfen. Das Erz wird zuerst mit der Hand verlesen, um gleich die schmelzwürdigen Stücke, das Stufferz, auszuscheiden; der Rest wird unter Walzen zermalmt und gesiebt. So erhält man wieder eine Portion schmelzwürdiges Erz, während ein anderer Theil des Erzes innig mit Gangart gemengt erhalten wird; dieses wird gepocht, dann in Setzkasten oder auf Heerden gewaschen. Diese mechanischen Vorbereitungen liefern einen mehr oder weniger feinen Schlich, der nun verschmolzen wird.

Der Bleiglanz enthält häufig viel Silber, so daß man dasselbe daraus mit Vortheil abscheiden kann, das metallurgische Verfahren richtet sich dann sowohl auf die Gewinnung des Bleis, als auch des Silbers. Mancher Bleiglanz enthält so viel Kupferkies, und giebt bei einem gewissen Punkte seiner Bereitung einen Stein, der reich genug an Kupfer ist, um als Kupfererz bearbeitet werden zu können.

Das kohlensaure Bleioxyd bildet kleine Lager in der Secundärformation; meistens findet es sich in der Nähe von Bleiglanzlagern. Seine hüttenmännische Behandlung ist sehr einfach, man schmilzt es in Berührung mit Kohle in kleinen Schachtöfen; das Blei wird reducirt und scheidet sich leicht von den Schlacken.

Die Ganggesteine, die meistens die Bleierze begleiten, sind: Quarz, kohlensaurer Kalk, Schwerspath und Flußspath. Man muß nun dafür sorgen, daß die Beschickung die Bestandtheile enthält, welche eine leicht flüssige Schlacke liefern. Um dies zu

erreichen, ist man oft genöthigt einen Zuschlag als Flußmittel zuzusetzen.

§ 983. Die Bleigewinnung aus dem Bleiglanz wird hauptsächlich nach zwei Verfahrungsarten betrieben:

Das erste Verfahren, die sogenannte Niederschlagsarbeit, besteht darin, daß man das Erz mit metallischem Eisen schmilzt, wodurch ihm der Schwefel entzogen und Blei ausgeschieden wird. Nach der Theorie muß man also schmelzen:

1 Aeq.	Schwefelblei	1494,5
1 „	Eisen	350,0
		1844,5

Man erhält daraus:

1 Aeq.	Blei	1294,5
1 „	Schwefeleisen	550,0
		1844,5

Das zweite Verfahren, die sogenannte Röstarbeit, gründet sich auf die schon oben (§ 965) angegebenen Zersetzungen.

Schmilzt man 1 Aeq. Schwefelblei mit 2 Aeq. Bleioxyd, so erhält man 3 Aeq. metallisches Blei und 1 Aeq. schweflige Säure, welche entweicht:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2.$$

Schmilzt man 1 Aeq. Schwefelblei mit 1 Aeq. schwefelsaurem Bleioxyd, so erhält man unter Entwickelung von 2 Aeq. schwefliger Säure 2 Aeq. Blei:

$$PbS + PbO.SO^3 = 2Pb + 2SO^2.$$

Bei diesem zweiten Verfahren wird der Bleiglanz in Flammöfen geröstet, bis sich eine gewisse Menge von Bleioxyd und von schwefelsaurem Bleioxyd gebildet hat; man verstärkt nun das Feuer, nachdem die zuvor geröstete Masse innig gemengt ist, worauf alle Thüren des Ofens gut geschlossen werden. Hiebei tritt die obige Zersetzung zwischen dem Schwefelblei, dem Blei-

oxyde und dem schwefelsauren Bleioxyde ein, wodurch Blei reducirt wird.

§ 984. Die Niederschlagsarbeit, oder die Reduction des Bleis vermittelst Eisen, wird vorzüglich bei Erzen mit sehr kieselreicher Gangart angewandt, welche sich bei der Röstarbeit unvortheilhaft bearbeiten, indem dann ein großer Theil des Bleis als Oxyd mit der Kieselsäure in die Schlacken geht und nicht vom Schwefelblei zersetzt wird. Im Harz verfährt man z. B. in Clausthal folgendermaßen:

Ausgelesenes Erz, Stufferz und Schliech werden mit verschiedenen Schmelzprodukten und Eisengranalien verschmolzen. Die gewöhnliche Beschickung für das Schliechschmelzen besteht aus:

34	Centner	Erz und Schliech, worin 24 Centner reiner Bleiglanz enthalten sind;
4—5	„	Heerdscherben von der mit Glätte durchdrungenen Sohle der Treibheerde;
1	„	Abstrich vom Abtreiben;
39	„	Bleischlacken vom Schliechschmelzen oder vom Steinschmelzen. Diese Schlacken sollen als Flußmittel für die Gangart dienen.
4½	„	Eisengranalien.

Das Ausschmelzen geschieht in einem Schachtofen (Fig. 519, 520, 521 und 522) von 6—7 Meter Höhe und 1 Meter größter Breite. Am Grunde findet sich in der Sohle eine Vertiefung, der Heerd, der zum Theil aus dem Ofen hervorragt. Die Sohle dieser Vertiefung besteht aus zwei Sandsteinen, die rinnenförmig gegen einander stehen, und mit schwerem Gestübbe aus Thon und Kohle beschlagen sind; die Abstichsrinne ragt aus dem Ofen hervor und leitet das ausgeschmolzene Blei in den äußeren Stichheerd E. Ein Gebläse mündet durch 2 Formen in den Ofen, die der Schlackenseite gegenüber liegen.

Das Erz wird auf der Formseite eingebracht, und das Brennmaterial auf der anderen Seite. Es setzen sich nun bald Schlacken, die durch den kalten Luftstrom rasch erkaltet sind an die Formen. Der Arbeiter sucht dies Annasen so zu fördern, daß

die Nase der Form als ein etwa 2 Decimeter langer Kanal in den Ofen hineinragt. Der Zweck der Nase ist, daß der Wind nicht gerade auf das Erz, sondern auf die Kohlen geleitet wird, um jenes

Fig. 519.

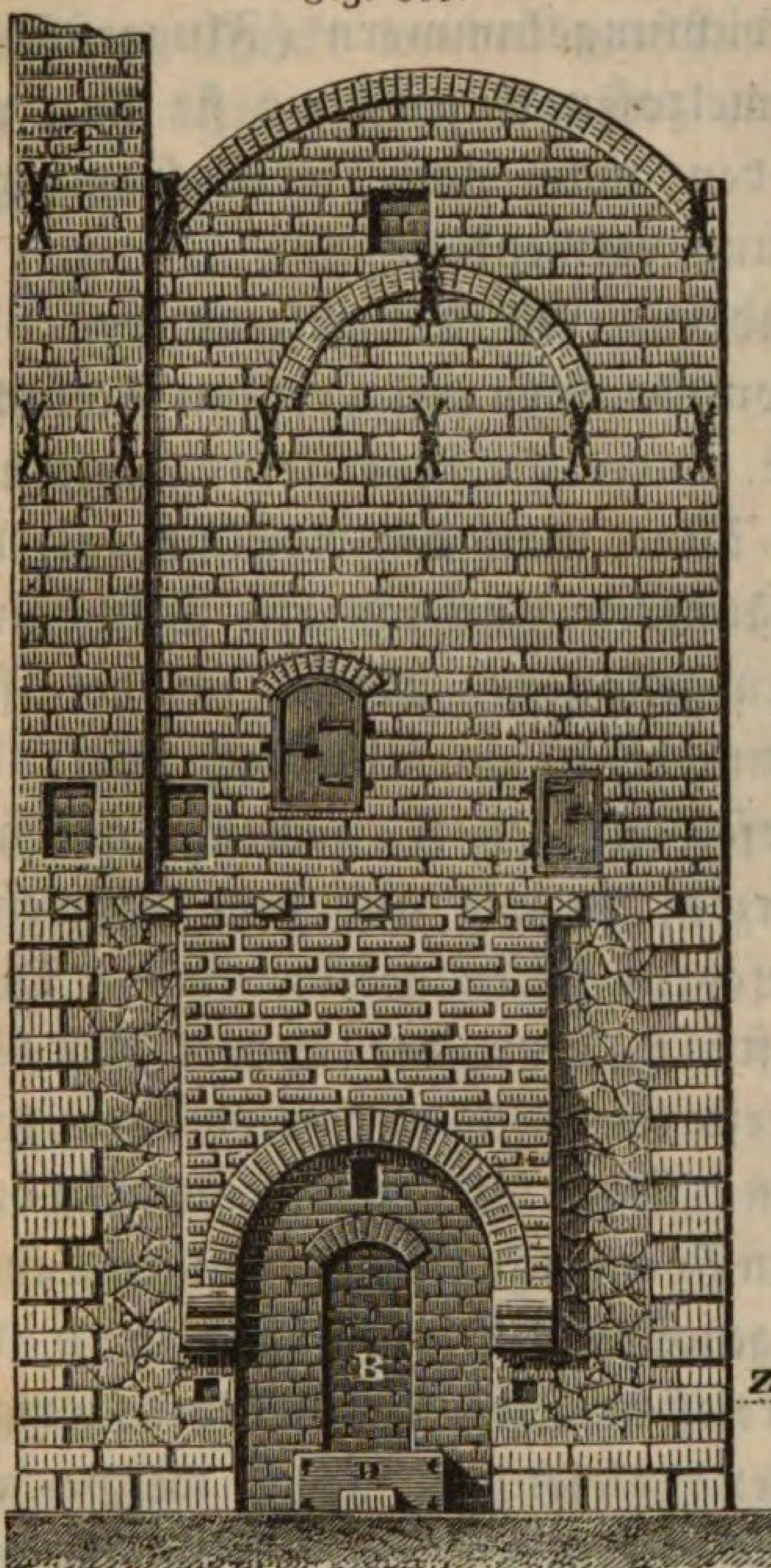
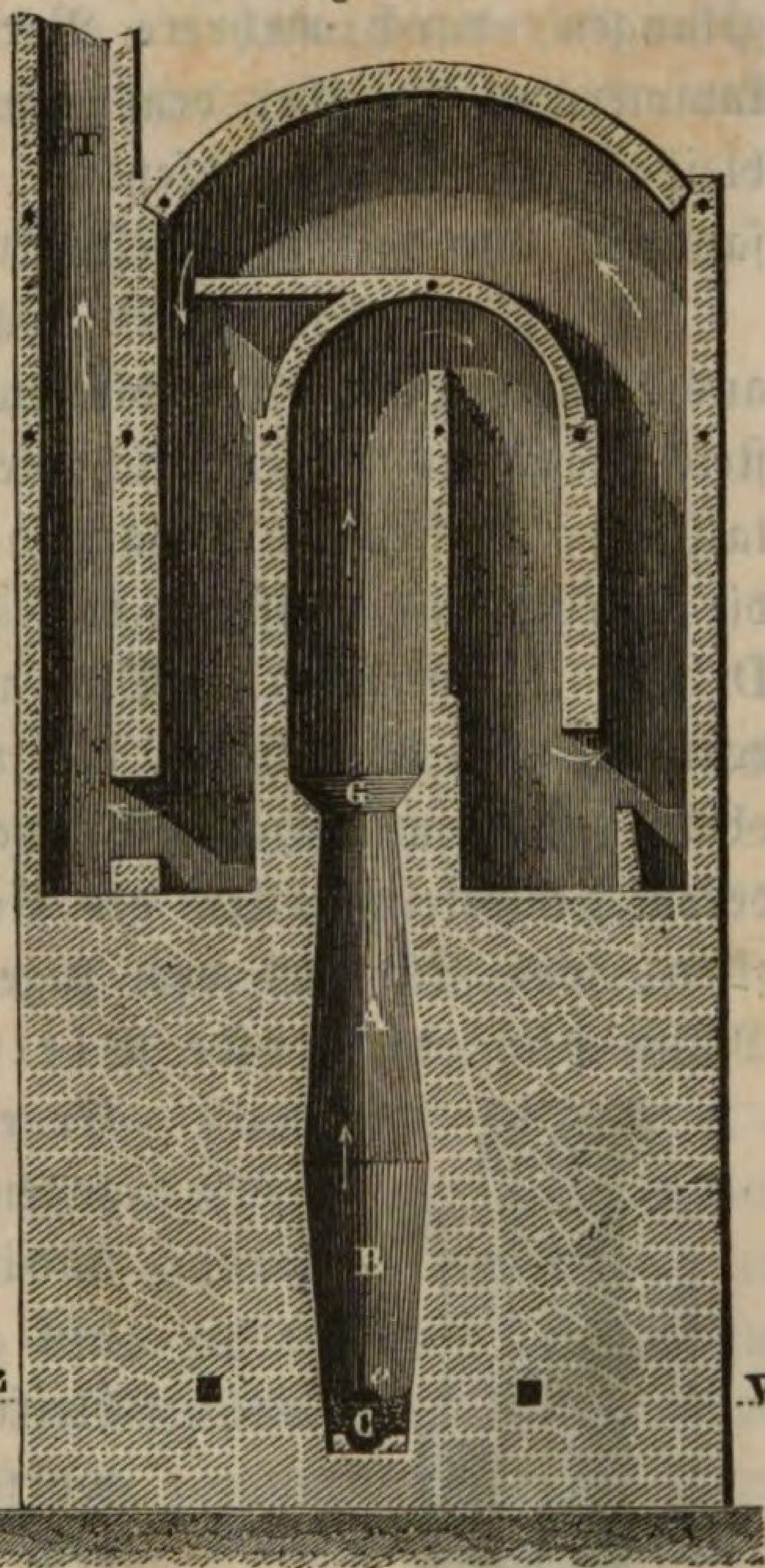


Fig. 520.



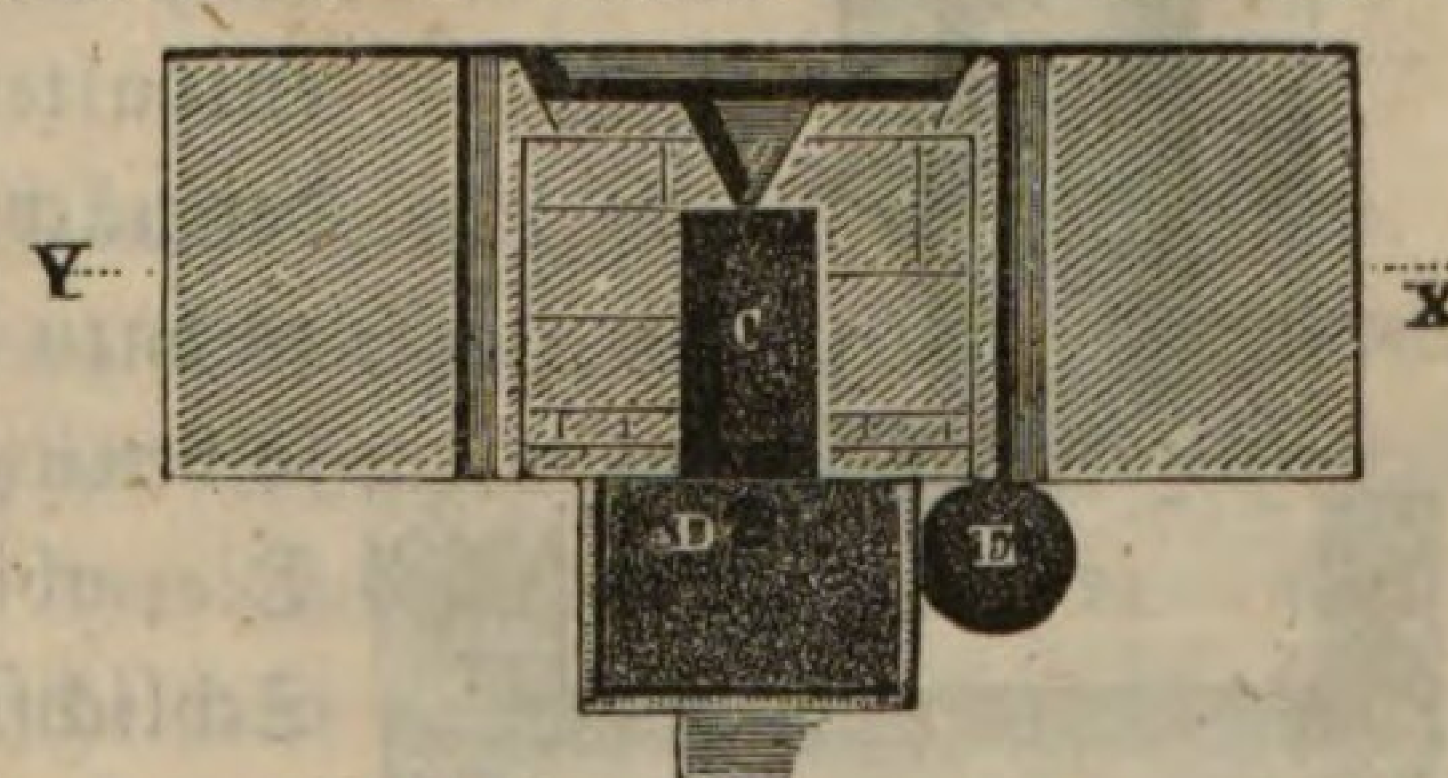


Fig. 521.

vor der oxydirenden Wirkung zu schützen, die sonst viel Bleioxyd in die Schlacken führen würde. Der Schmelzer hat die größte Sorgfalt auf die, je nach dem Gange des Ofens, erforderliche

Form der Nase zu verwenden. Die Hitze darf im oberen Schacht nicht zu hoch steigen, weil sich sonst viel Bleiglanz verflüchtigen würde. Um jedoch alles verflüchtigte Blei wieder zu gewinnen ziehen die Gase aus der Gicht G, ehe sie in den Schornstein T gelangen, durch mehrere Verdichtungskammern (Fluggestübbekammern), die über dem Schmelzofen liegen, wo sie nun viel bleihaltigen Staub absetzen, den man nach jeder Campagne sammelt und mit zur Beschickung verwendet.

Die Schlacken fließen während des Schmelzens beständig aus. Das Schlackenloch wird von den etwa erstarrenden Schlacken stets gereinigt. Wenn sich die innere Heerdvertiefung mit metallischer Masse gefüllt hat, so öffnet man den Abstichkanal, der die Verbindung zwischen dem äußeren und inneren Stichheerde D und E herstellt. Die ausgeflossene Masse scheidet sich dort in zwei Schichten: die untere ist metallisches Blei; die obere besteht aus Halb-Schwefelblei, Pb^2S, gemengt mit anderen Schwefelmetallen des Erzes, so wie aus dem Schwefeleisen, was sich aus dem zugesetzten Eisen gebildet hat. Diese Masse heißt der erste Bleistein oder der Schliechstein.

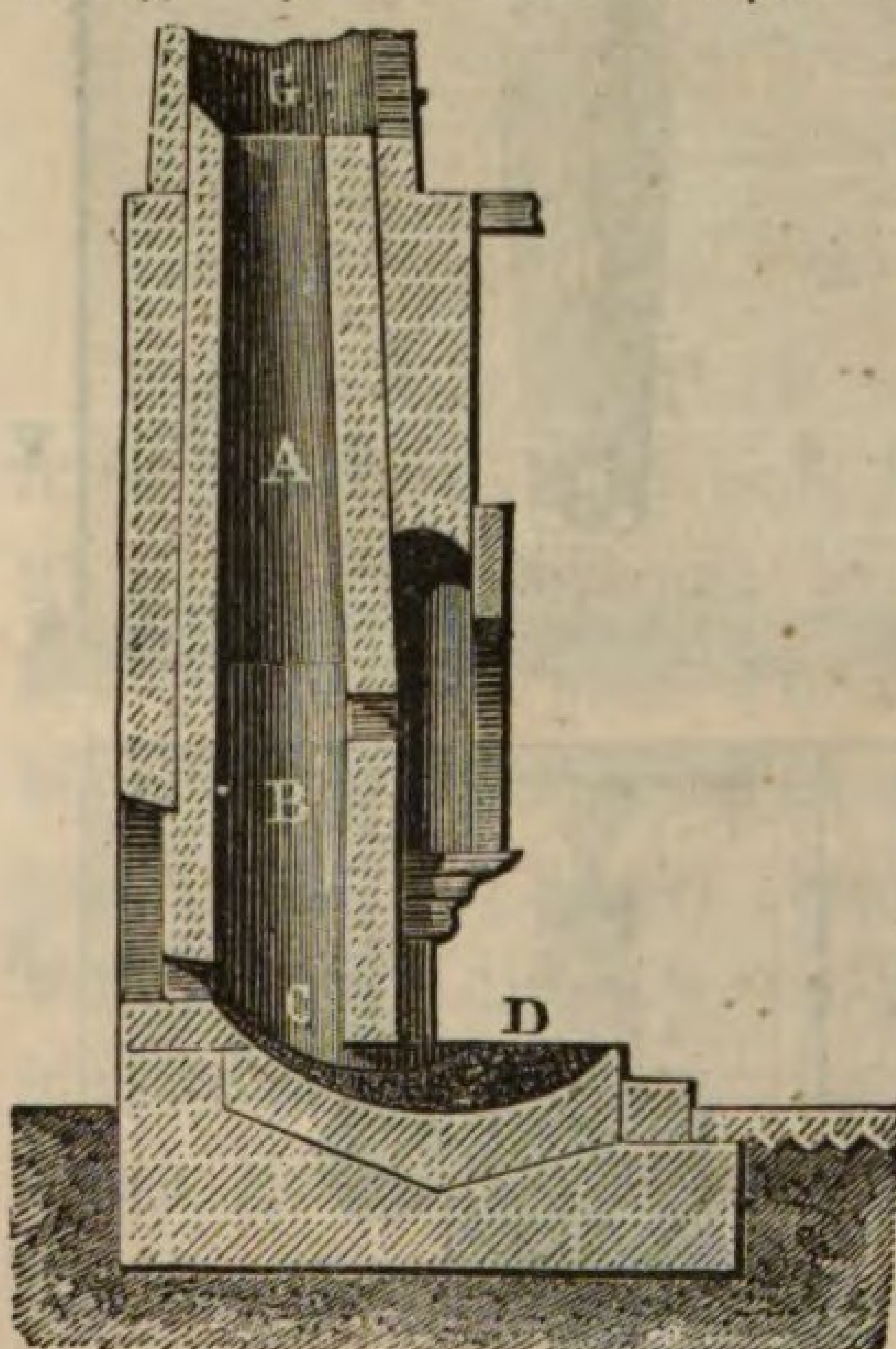


Fig. 522.

Er erstarrt rasch und wird herausgezogen. Das Blei wird ausgeschöpft und in Formen zu linsenförmigen Scheiben gegossen. Die reinsten d. h. die bleifreiesten Schlacken werden fortgeworfen; diejenigen aber, welche auf dem Stein im Stichheerde schwimmen, enthalten stets Bleikörner und werden der nächsten Beschickung zugesetzt; sollte es dazu an bleireichen Schlacken fehlen, so benutzt man die bleiarmen Schlacken. Die obige Beschickung (§ 984) zum Schlichschmelzen, eine Schmelzpost, liefert 19 Ctn. Blei und 7—8 Ctn. Stein, worin 2—2½ Ctn. Blei enthalten sind.

§ 985. Die ersten Bleisteine, Schliechsteine, sammelt man, bis davon eine genügende Menge zur besonderen Bearbeitung

vorhanden ist. Diese Steine werden in Haufen geröstet über einem Holzhaufen, wobei ein großer Theil des Schwefels als schweflige Säure entweicht. Diese erste Röstung dauert etwa 3—4 Wochen. Der Rückstand wird nun verlesen. Die gehörig gerösteten Stücke werden verschmolzen; die übrigen werden nochmals geröstet. Meistens sind vier Röstungen erforderlich, um alles gehörig vorzubereiten.

Zu einer Schmelzpost zum Steinschmelzen nimmt man:

32 Ctn. gerösteten Schliechstein;
30 „ reiche Schlacken vom Schliechschmelzen;
4—5 „ Treibheerd;
2 „ Abstrich;
2 „ Schlacken vom Glättanfrischen;
1 „ Eisengranalien.

Das Schmelzen geschieht in einem Schachtofen oder in einem niedrigen Hohofen (Fig. 523, 524 u. 525) von etwa 1,5 Meter Höhe, dessen oberer Theil C weiter als der untere ist. Fig. 525 zeigt denselben im Grundriß, im horizontalen Durchschnitt in der Höhe der Form. Fig. 524 giebt einen Aufriß desselben, einen vertikalen Durchschnitt nach der Linie XU in Fig. 525. Endlich ist in Fig. 523 eine Ansicht des Ofens von der Vorderseite gegeben. Eine einzige Form T mündet in den Ofen, an der man die Nase 1 Dezimeter lang zu erhalten sucht. Im Grunde des Ofens befindet sich der Gestübbeheerd E, der schon etwas aus dem Ofen hervorragt; er communicirt durch einen Abzugscanal mit dem äußeren Heerde F, der etwas niedriger als E liegt.

Als Brennmaterial pflegt man hiebei Cokes anzuwenden.

Beim Steinrösten wird das schwarze Schwefeleisen in Oxyd verwandelt. Beim Schmelzen im Schachtofen verbindet sich das Eisenoxyd mit den Silicaten der Schlacke und mit der Asche des Brennmaterials. So entsteht eine neue leichtflüssige Schlacke, die beständig abfließt. Das Schwefelblei wird vom Eisen reducirt, so daß man eine neue Portion Blei und auch wieder einen Bleistein erhält; dieser wird abgehoben und das Blei in Scheiben gegossen. Die oben angegebene Schmelzpost zum Schliech=

stein=Schmelzen liefert 12 Ctn. Blei und 8 Ctn. vom zweiten Stein. Diesen nennt man den Stein vom ersten Durchstechen. Sobald sich davon eine hinlängliche Menge angesammelt hat, so behandelt man ihn ähnlich, wie den Stein vom Schliech=

Fig. 523.

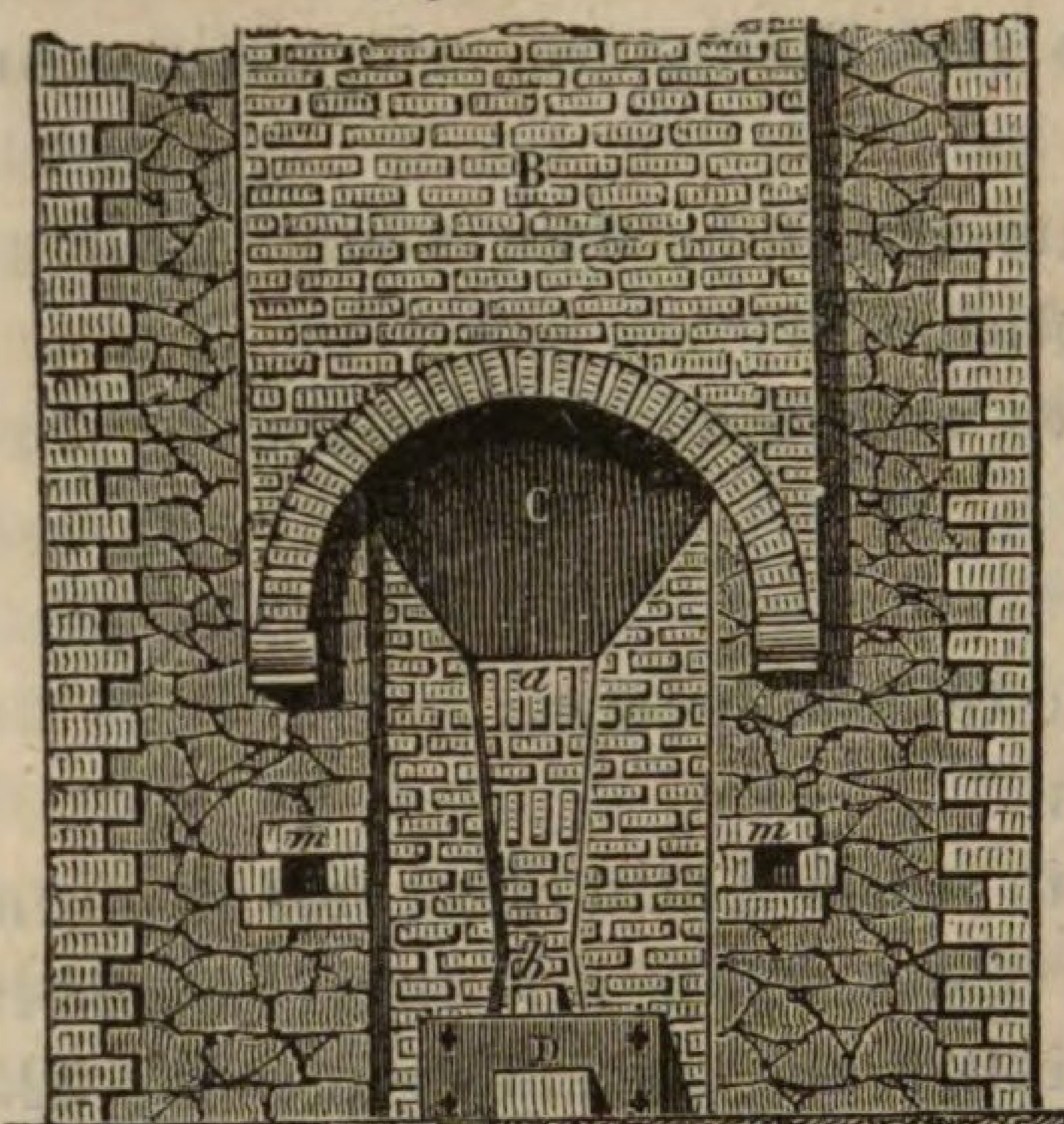
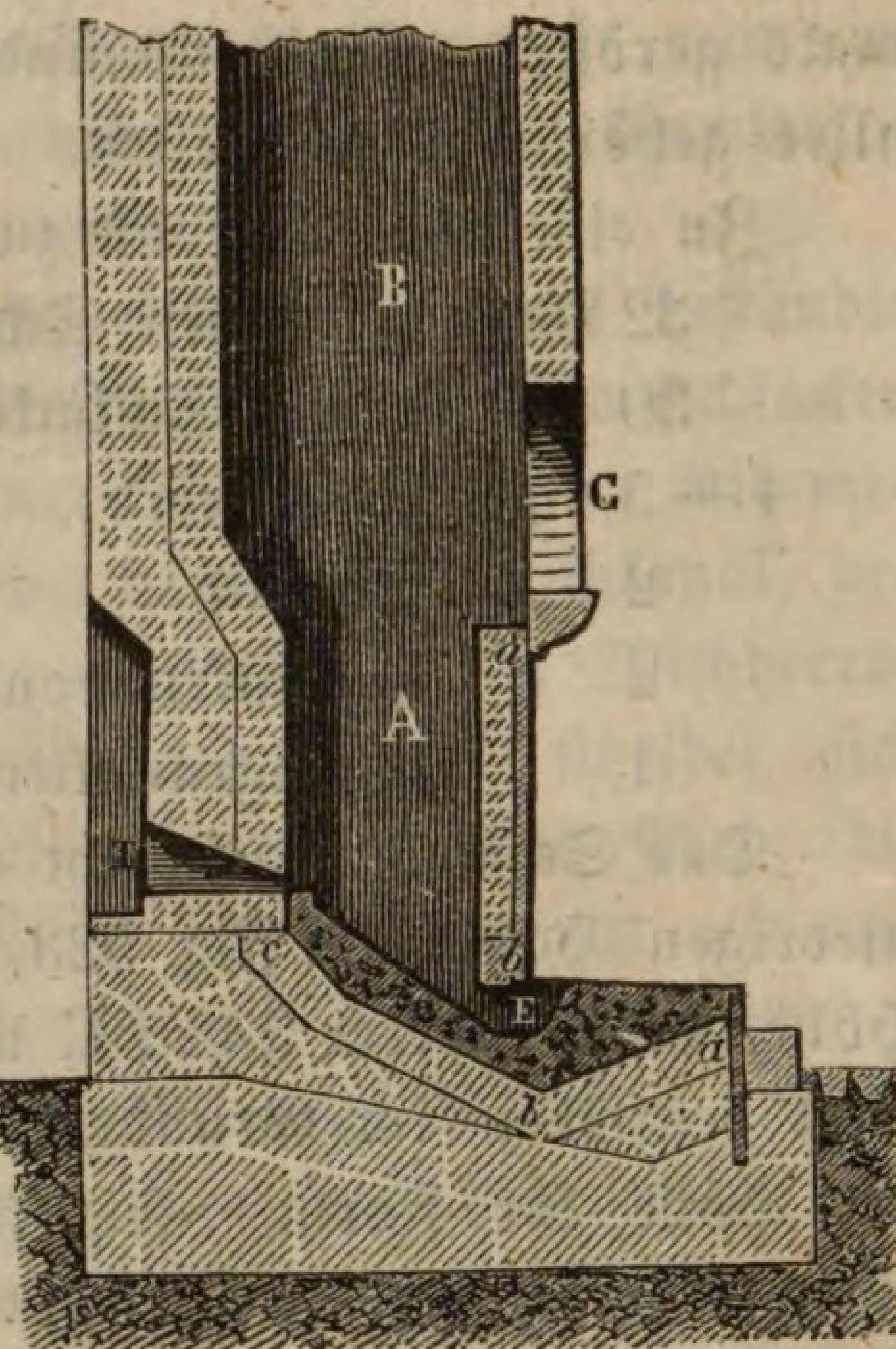


Fig. 524.



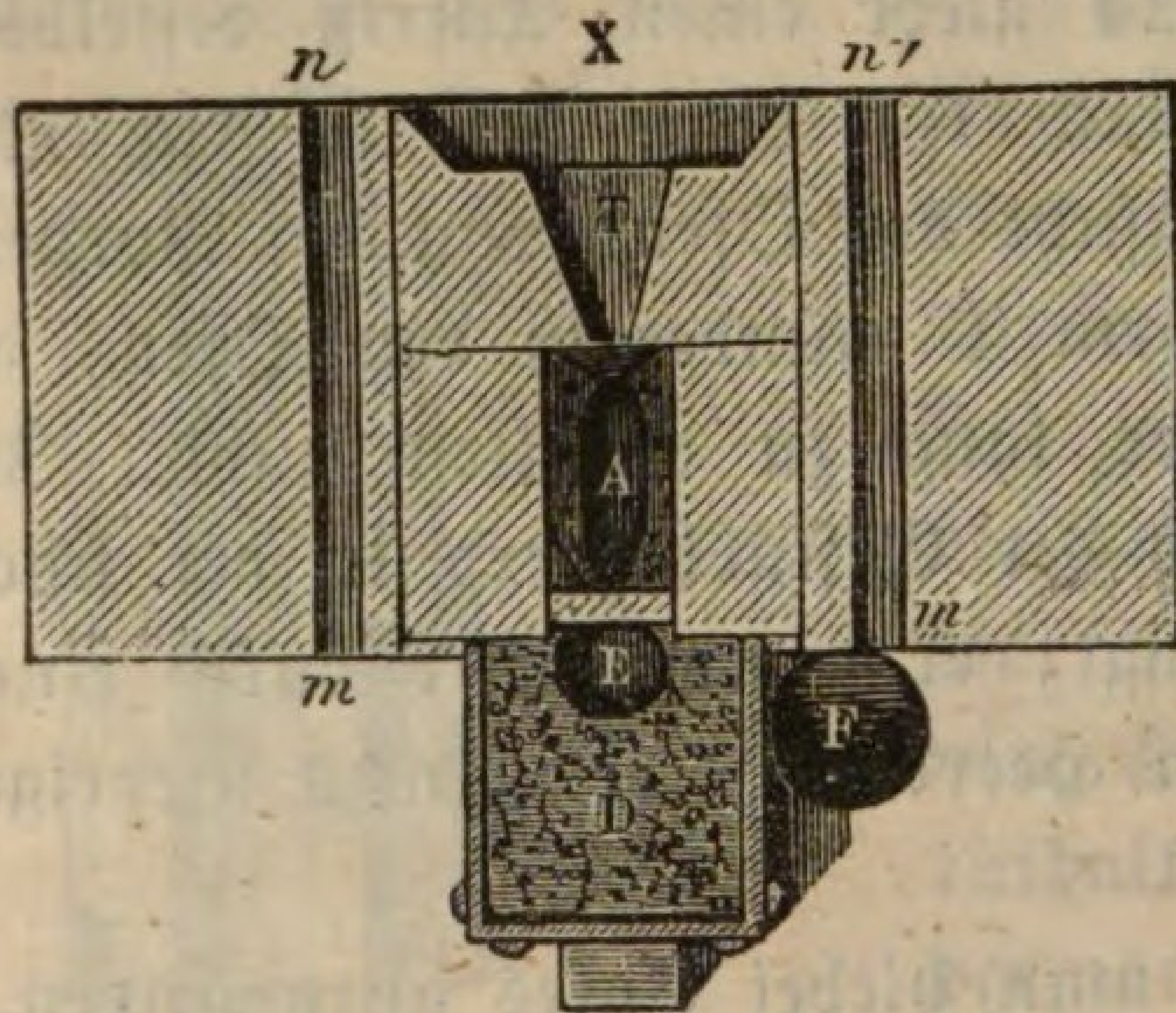


Fig. 525.

schmelzen, nach 3—4maligem Rösten kommt er, ähnlich wie der Schliechstein beschickt, in den Schachtofen. So erhält man wieder Blei und einen Stein. Die Behandlung des Steins wird so fortgesetzt.

Das Kupfer, was im Erze enthalten ist, hat größere Verwandtschaft zum Schwefel als das Blei, und geht deshalb stets in den Stein über, so daß es sich im Stein vom dritten Durch=

stechen so wesentlich angesammelt hat, daß man diesen Stein als ein sehr reiches Kupfererz weiter behandelt, er heißt deshalb Kupferstein.

§ 986. Wenn die Gangart vom Bleiglanz sehr kieselreich ist, so giebt man der Röstarbeit den Vorzug vor der Niederschlagsarbeit. Dies Verfahren wird in England, in Kärnthen, in den meisten französischen Bleihütten, vorzüglich in Poullaouen in der Bretagne und in Pont-Gibaud in der Auvergne angewandt.

Der Erzschliech wird auf der Sohle eines Flammofens (Fig. 526 und 527) ausgebreitet. Dieser Ofen hat 3—4 Meter

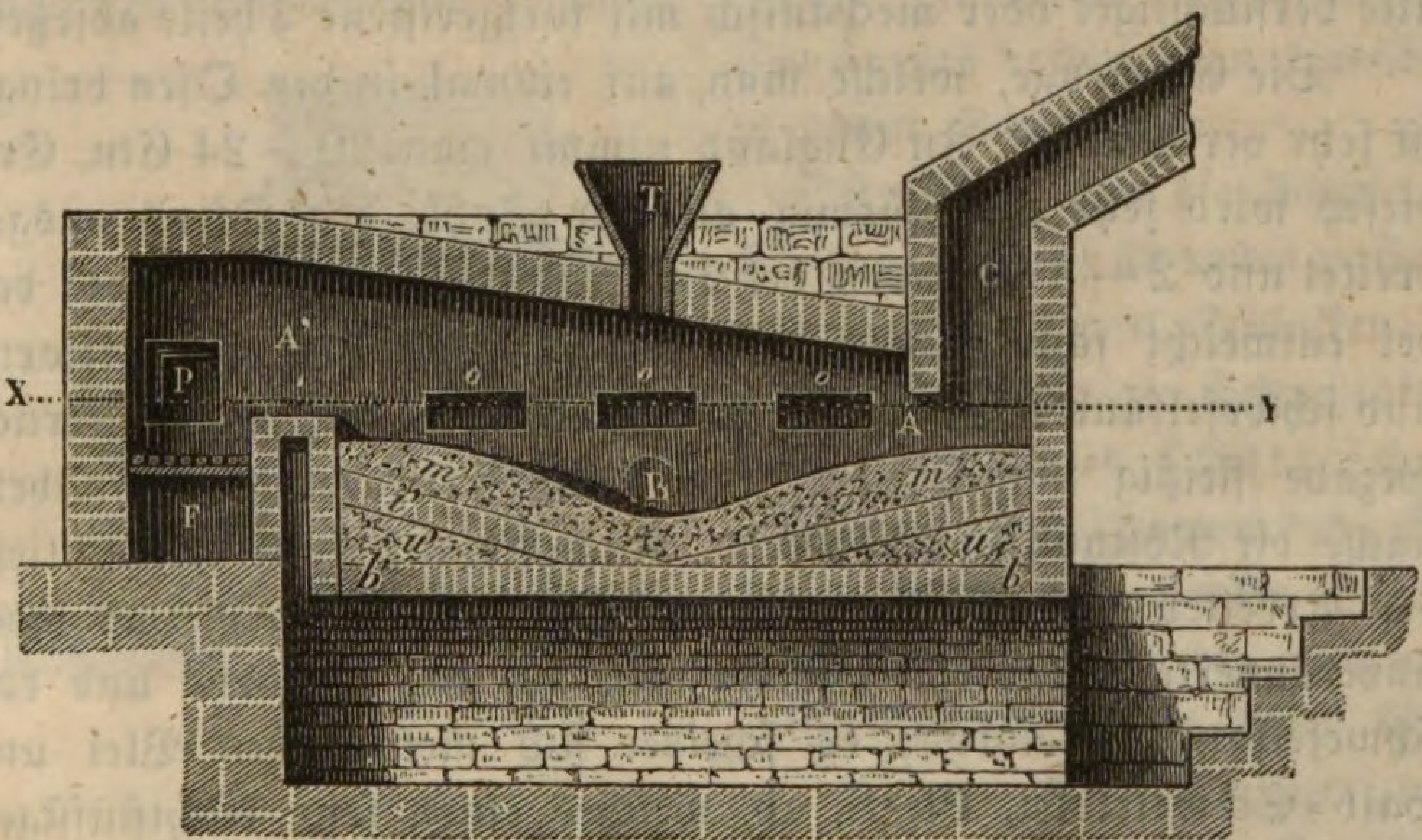


Fig. 526.

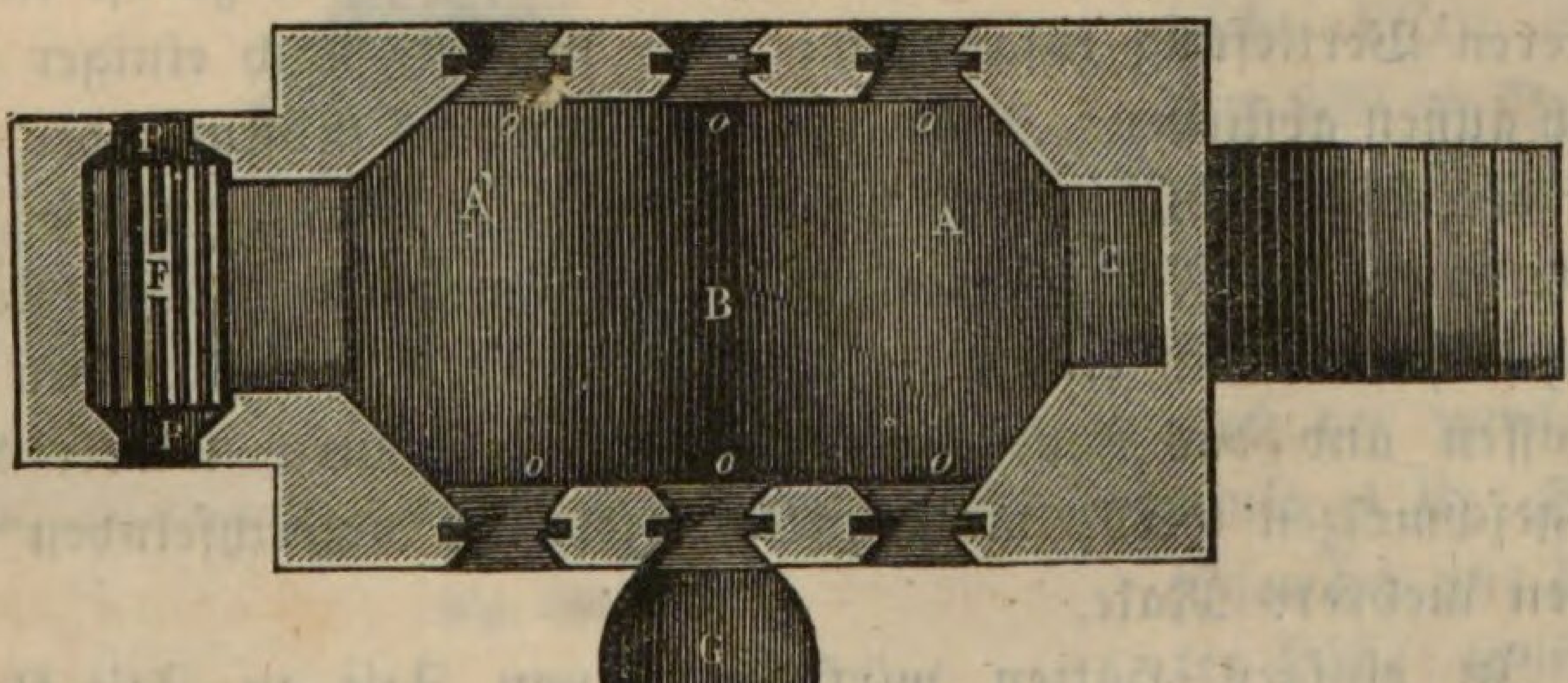


Fig. 527.

Länge und fast eben so viel in der Breite. Die Sohle besteht

entweder aus gestampften Schlacken oder aus einem quarzarmen Lehm. In der Mitte der Sohle befindet sich eine Vertiefung B, worin sich das geschmolzene Metall sammelt. Ein kleiner Abstichcanal gestattet das Blei nach außen abzulassen, wo es dann in gußeisernen Kesseln G aufgefangen wird. Der Schliech wird durch einen Trichter in eine Oeffnung T im Gewölbe des Ofens eingefüllt. Drei Oeffnungen o, o, o in jeder Seitenwand des Ofens dienen als Arbeitslöcher. Auf dem Roste F wird mit Steinkohlen gefeuert. Die Flamme und der heiße Luftstrom ziehen aus dem Ofen in lange Condensationscanäle ab, wo sie alle verflüchtigte oder mechanisch mit fortgerissene Theile absetzen.

Die Erzmenge, welche man auf einmal in den Ofen bringt, ist sehr verschieden. In England nimmt man 20—24 Ctn. Erz, dieses wird sehr gleichförmig auf der Sohle des Ofens ausgebreitet und 2—4 Stunden bei Dunkelrothglühhitze geröstet; dabei entweicht schweflige Säure und es bildet sich viel Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd. Die Masse wird mit einem eisernen Gezähe fleißig umgewendet, um durch Erneuerung der Oberfläche die Röstung zu befördern. Nach Ablauf dieser Zeit schließt der Arbeiter die Thüren und verstärkt das Feuer. Das noch unveränderte Schwefelblei wirkt nun auf das Bleioxyd und das schwefelsaure Bleioxyd; es scheidet sich metallisches Blei und Halb-Schwefelblei, Pb^2S, ab, welches einen sehr leichtflüssigen Stein bildet. Beide, Metall und Stein, fließen zuerst in der inneren Vertiefung zusammen; man läßt sie nach einiger Zeit nach außen abfließen. Nun beginnt die zweite Röstung der noch auf der Heerdsohle befindlichen Masse; die Thüren werden geöffnet und das Feuer vermindert, dabei wird die Masse fleißig umgerührt. Nach einiger Zeit werden die Thüren wieder geschlossen und das Feuer wird verstärkt, wodurch wieder Blei ausgeschmolzen wird; man wiederholt diese abwechselnden Arbeiten mehrere Male.

In einigen Hütten wirft man von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Kalk auf die Heerdsohle, wodurch die große Leichtflüssigkeit der Schlacken vermindert wird. In andern setzt man zu gewisser Zeit Kohlenpulver zu, um das Bleioxysulfuret zu

zersetzen und die zu stark gerösteten Theile zu reduciren. Gegen das Ende der Arbeit, wenn das meiste Blei ausgeflossen ist, bleibt eine verschlackte Masse auf der Sohle, die noch mit metallischem Blei getränkt ist. Man scheidet daraus noch viel Blei ab, indem man ein sehr starkes Feuer giebt und langsam erkalten läßt. Man nennt diese Arbeit das Pressen; das zuerst ausgeschmolzene Blei, welches am reinsten ist, heißt dagegen Jungfernblei. Die ganze Arbeit dauert in England 7—8 Stunden, in Frankreich 12—16 Stunden. Die beim Verschmelzen des Bleiglanzes in Flammöfen fallenden Steine werden in England bei der nächsten Erzröstung zugesetzt. Auf den meisten Hütten des Continents bringt man dieselben in einen Schachtofen.

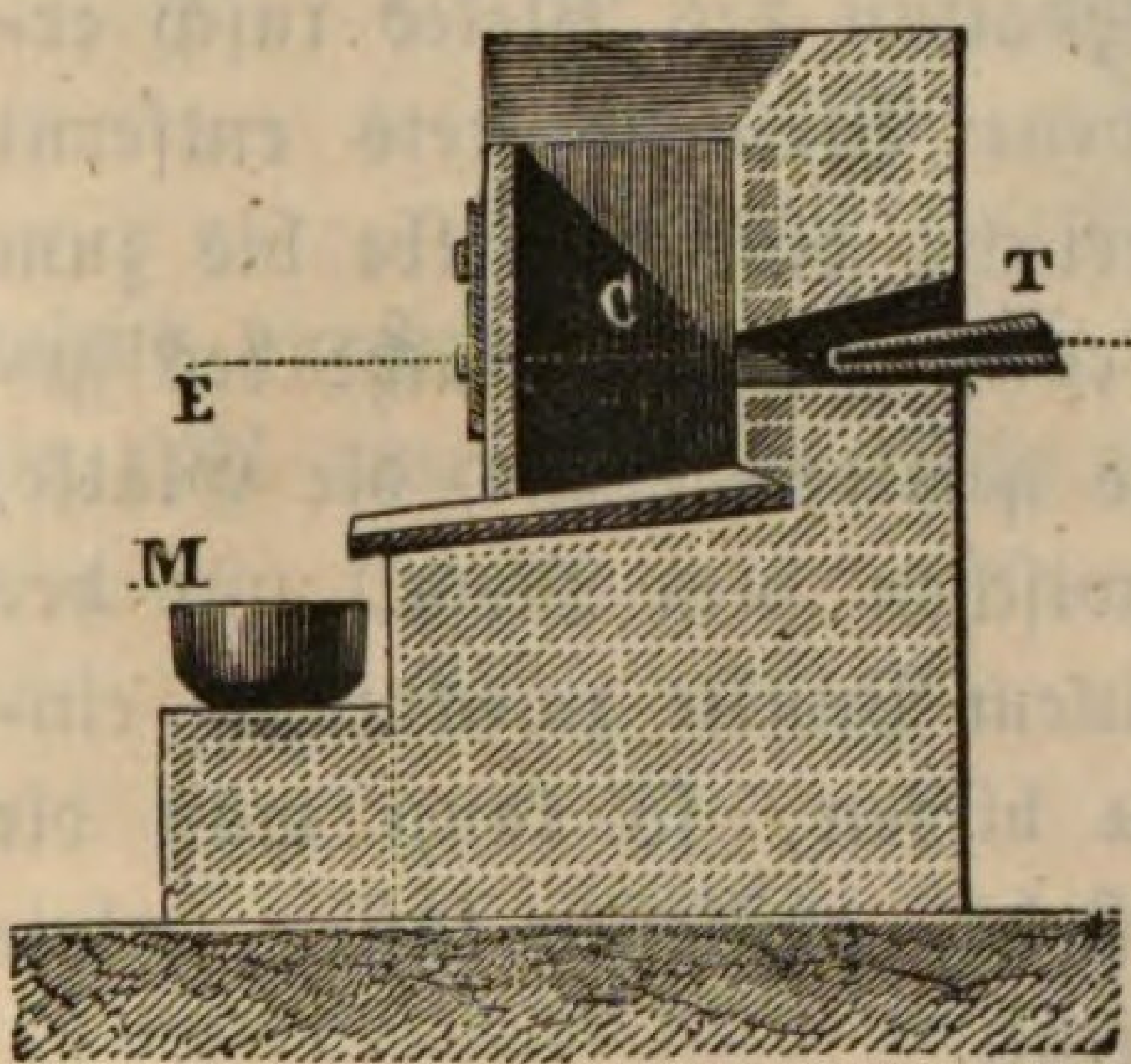


Fig. 528.

Oft röstet man die Steine in Haufen, worauf sie unter passendem Zuschlag von Schlacken in einem sehr niedrigen Schachtofen, dem sogenannten schottischen Ofen verschmolzen werden. Bei dieser Schmelzung wirken Schwefelblei und Bleioxyd zersetzend auf einander. Man erhält Blei, einen Stein und Schlacken. Der schottische Ofen ist in Fig. 529 im Grundriß dargestellt, in Fig. 528 im verticalen Durchschnitt nach der punktirten Linie A B. Dieser Ofen hat nur 1 Meter Höhe; er ist nur mit einer Form T versehen. Das metallische Blei und der Stein sammeln sich in dem gußeisernen Kessel M. Die im unteren

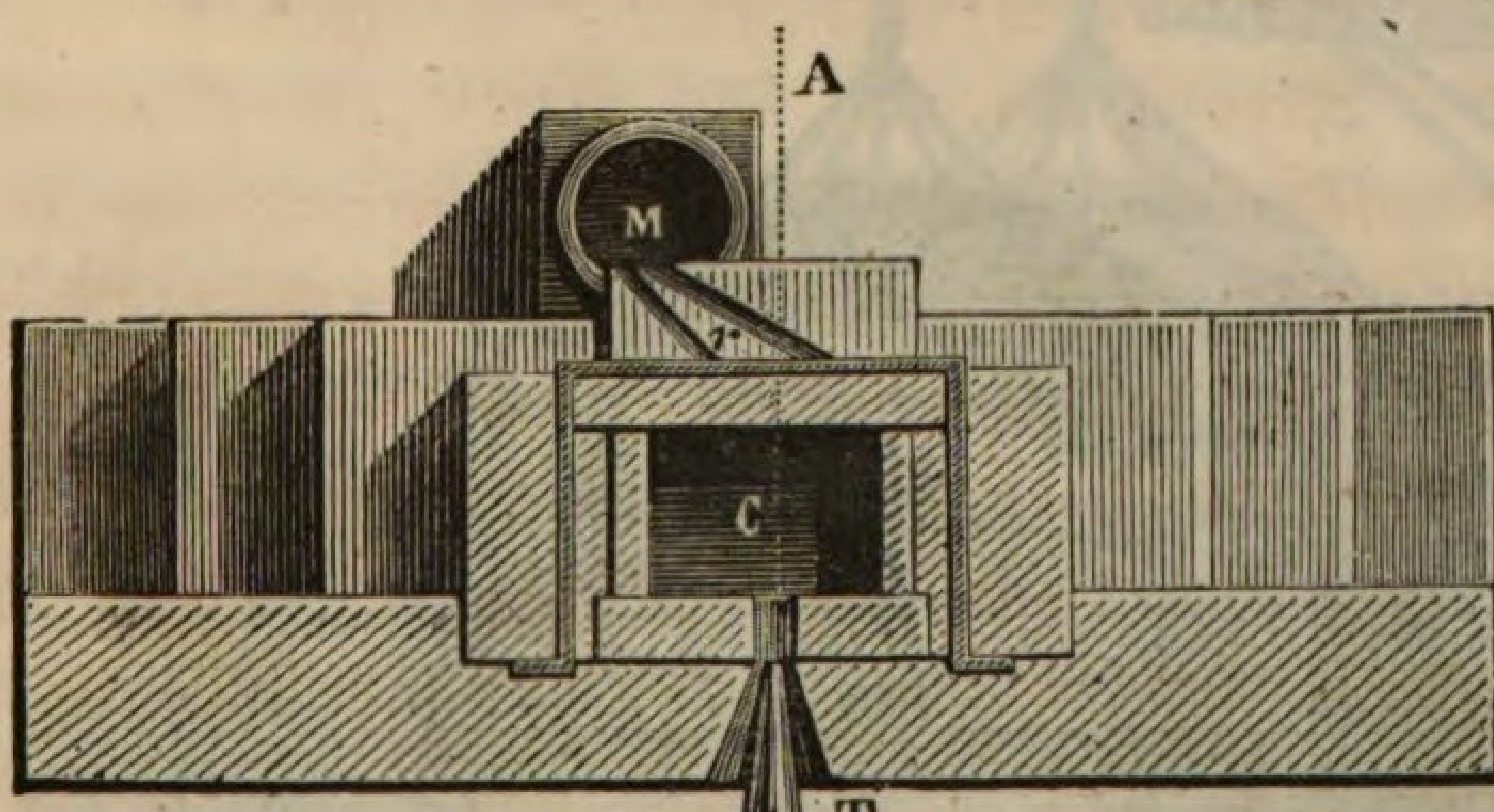


Fig. 529.

Theile des Ofens angesammelten Unreinigkeiten, Krätzen, werden von Zeit zu Zeit herausgezogen und, da sie sehr bleireich sind, wieder in den Ofen geworfen.

§ 987. Das so erhaltene Blei ist oft so reich an Silber, daß sich dieses vortheilhaft aus dem Blei gewinnen läßt; es heißt dann Werkblei. Um das Silber abzuscheiden, schreitet man dann zum Treiben auf dem Treibheerde. Dies Verfahren gründet sich darauf, daß sich das Blei beim Erhitzen an der Luft oxydirt, während das Silber sich dabei metallisch erhält und sich also in dem noch nicht oxydirten Blei stets mehr ansammelt, bis endlich alles Blei oxydirt ist und fast reines Silber zurückbleibt. Wenn die Oxydation des Bleies rasch erfolgen soll, so muß das entstandene Bleioxyd stets entfernt werden; hiezu ist es aber erforderlich, daß dasselbe bis zum Schmelzen erhitzt wird. Von der convexen Oberfläche des geschmolzenen Metalles fließt nun das gebildete Oxyd, die Glätte, stets seitlich ab und sammelt sich zwischen dem Metall und der Gefäßwand; wenn man diese an einem Punkte zweckmäßig einschneidet, um eine Abflußrinne zu bilden, so kann man die Glätte in dem Maaße, wie sie entsteht, abfließen lassen, ohne daß das geschmolzene Metall ausfließt.

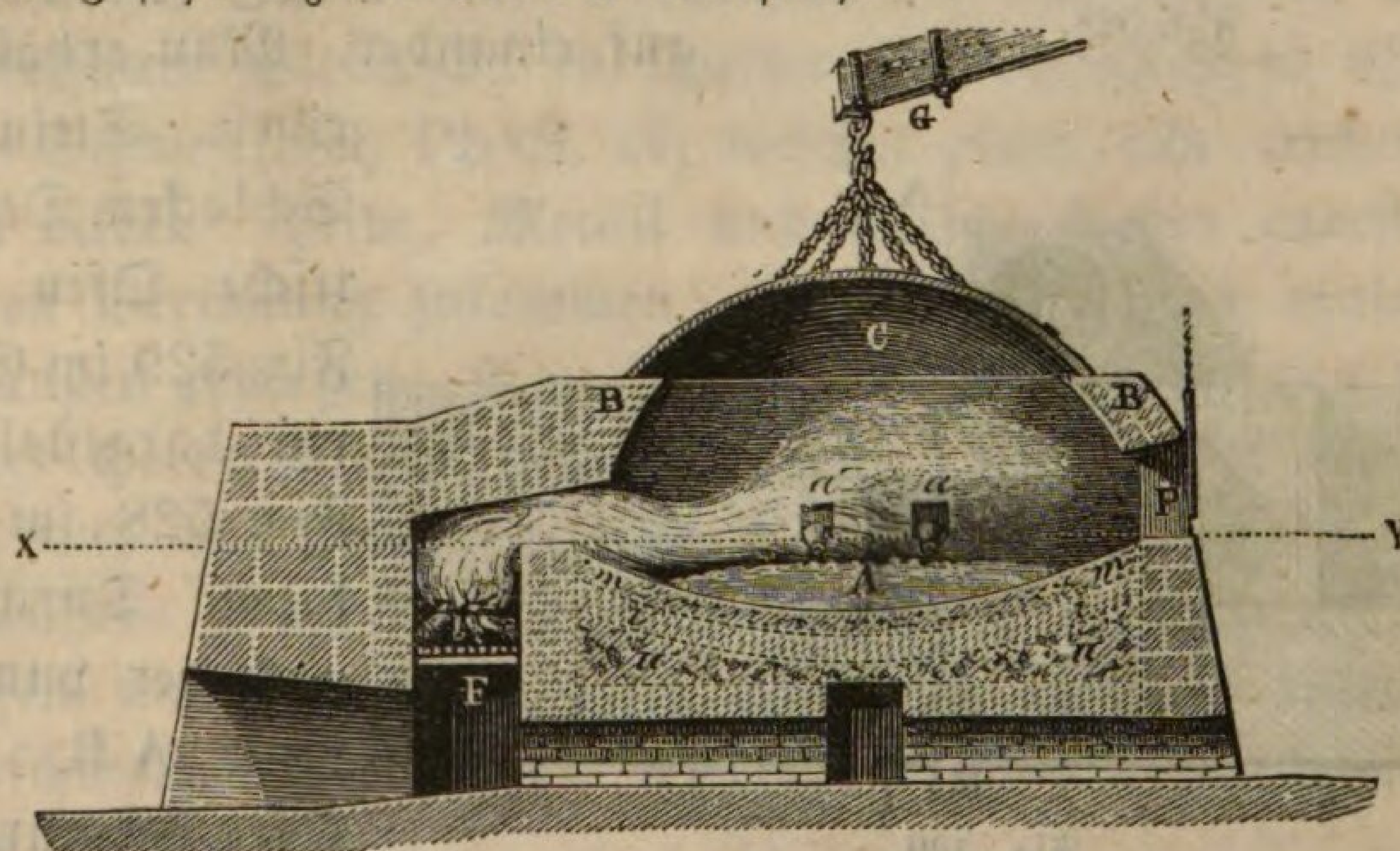


Fig. 530.

Die Figuren 530, 531 und 532 stellen einen Treibheerd dar, wie man ihn am Harz zu Clausthal anwendet. Fig. 531 giebt einen Grundriß desselben, der horizontale Durchschnitt

ist nach der Linie **XY** in Fig. 530 genommen. Fig. 530 zeigt einen vertikalen Durchschnitt des Ofens, nach der Ebene,

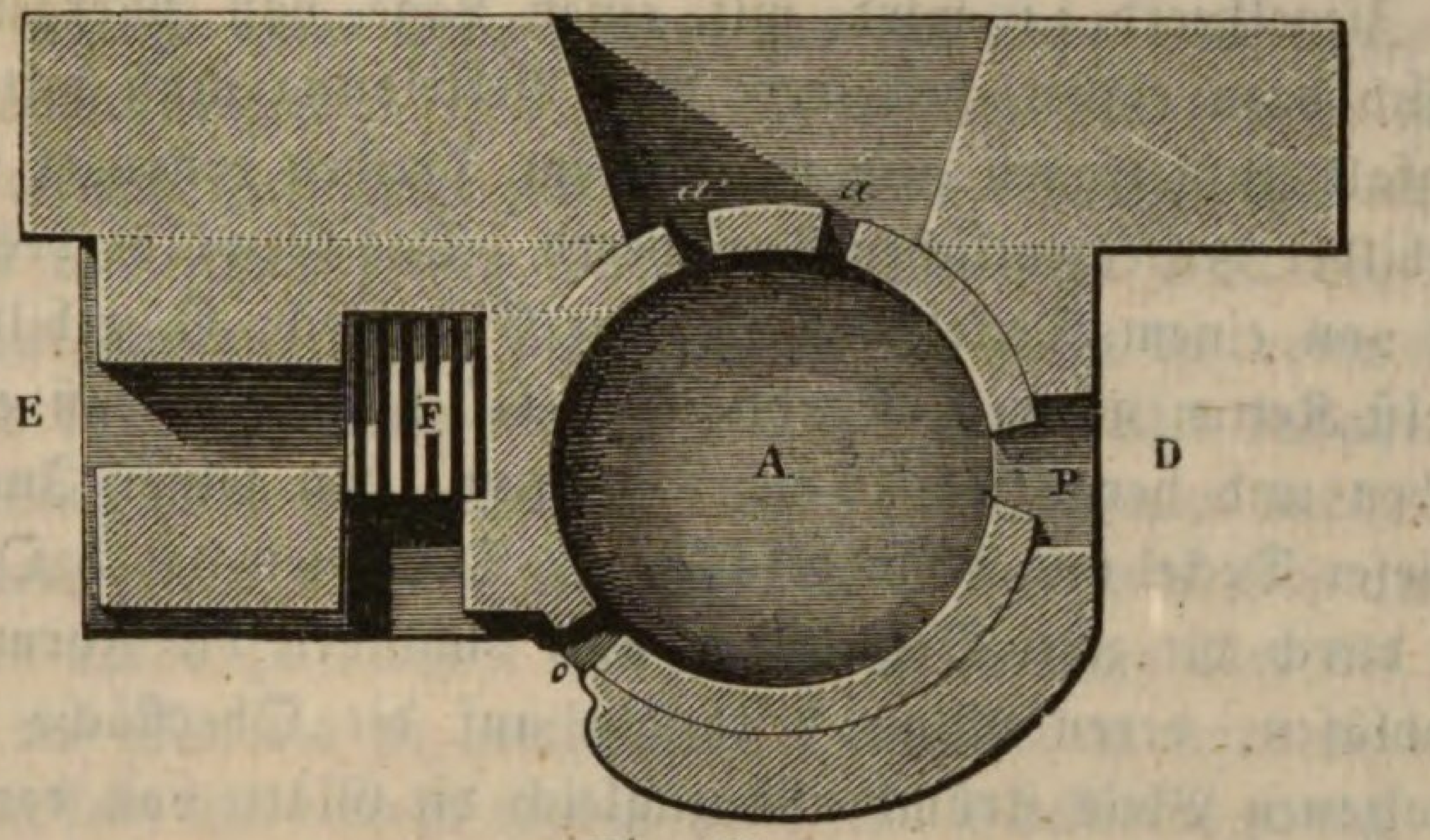


Fig. 531.

welche durch die Linie **ED** in Fig. 531 geht. Endlich bietet Fig. 532 eine Vorderansicht des Ofens dar. Der Treibheerd

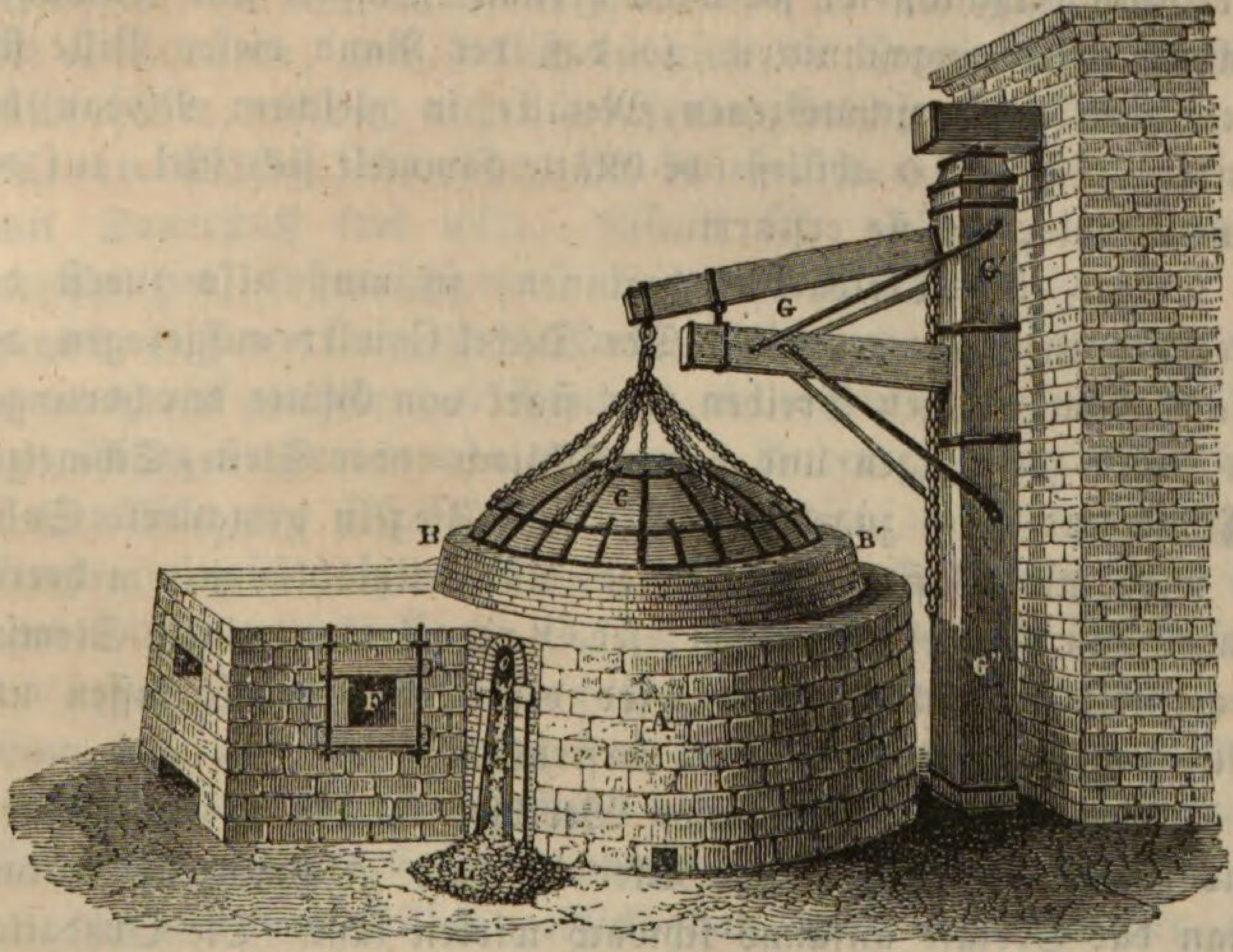


Fig. 532

ist eine Art von Flammofen, der aus dem runden Ofen **A** und dem Seitenheerde **F** besteht. Die Sohle des Heerdes,

welche die Form eines Kugelsegmentes hat, wird aus Mauersteinen i i aufgeführt, die auf einer Unterlage von Schlacken u u ruhen. Der Ziegelheerd i i wird mit einer Lage von Mergel m m, der sich dazu eignet, bekleidet; diese Bekleidung muß mit großer Sorgfalt aufgetragen und nach jedem Treiben erneuert werden. Sie bildet den eigentlichen Treibheerd. Das Gewölbe des Ofens wird von einem Deckel aus starkem Eisenblech, C, gebildet, der mittelst Ketten an dem Krahne G G′ G″ hängt, so daß er leicht gehoben und herabgelassen werden kann. An seiner Innenseite ist dieser Deckel mit Thon beschlagen. Der Ofen hat 5 Oeffnungen: durch die zwei Oeffnungen a, a′ münden die Formen von 2 Gebläsen, deren Wind beständig auf die Oberfläche des geschmolzenen Bleis strömt und zugleich die Glätte von der Oberfläche forttreibt; die Oeffnung P dient zum Einsetzen des Werkbleis; endlich ist die Oeffnung o das Abzugsloch für die Glätte. Diese letzte Oeffnung, die Glättgasse, ist beim Beginn des Treibens verschlossen; sie wird hernach geöffnet und allmählig immer tiefer eingeschnitten, so daß der Rand dieser Rille sich stets mit dem geschmolzenen Metalle in gleichem Niveau befindet. Die aus o abfließende Glätte sammelt sich in L auf der Hüttensohle, wo sie erstarrt.

Soll eine Treibarbeit beginnen, so muß also zuerst der Heerd vorgerichtet werden. Der Deckel C wird aufgezogen, der Heerd vom vorigen Treiben, der stark von Glätte durchdrungen ist, wird zerschlagen und beim Schliech- oder Stein-Schmelzen (§ 984 und 985) zugesetzt. Die aus Ziegeln gemauerte Sohle i i wird mit Wasser angefeuchtet, und allmählig mit mehreren Lagen von Mergel überzogen; jede Lage wird mit einem Stempel recht fest gestampft. Nun wird der Deckel herabgelassen und alle Fugen genau mit Thon verstrichen.

Man bringt 160 Centner Werkblei in den Ofen und setzt das Feuer in Gang. Das Blei ist bald geschmolzen, worauf man das Gebläse anfangs schwach wirken läßt. Die Oxydation beginnt; die Oberfläche des Metallbades bedeckt sich mit einem schwärzlichen Staube von Bleioxyd, gemengt mit fremden Substanzen. Diese Substanz schmilzt aber nicht bei der schwachen

Hitze: sie bildet den Abstrich. Von Zeit zu Zeit wird etwas Kohlenstaub auf das Bad gestreut, der Arbeiter zieht den Abstrich mittelst eines Holzscheites, das am Ende einer Eisenstange kreuzförmig befestigt ist, zum Abflußloch der Glätte heraus. Nach einiger Zeit zeigt sich geschmolzene Glätte. Die erste ist unrein und schwarz und wird, als schwarze Glätte, besonders aufgehoben; sie ist silberhaltig; nun folgt die reine Glätte, die als solche in den Handel gelangt oder auf Blei benutzt wird. Der Wind wird nun verstärkt und so die Oxydation beschleunigt. Oft stellt man vor die Gebläse kleine rotirende Eisenscheiben, um den Wind zu brechen und ihn gleichförmiger über die Oberfläche des Metalls zu vertheilen. Das Treiben wird fortgesetzt, bis sich kein Blei mehr oxydirt und das Blicksilber zurück bleibt.

In dem Augenblicke, wo das letzte Blei oxydirt wird und also das Treiben beendigt ist, zeigt sich eine eigenthümliche Erscheinung, der sogenannte Silberblick. Während des ganzen Verlaufs der Oxydation erscheint das Metall glänzender, als die Ofenwände, und freilich ist auch die Temperatur des Metalls höher, weil es außer der freien Wärme des Ofens, noch alle die Wärme absorbirt, die bei der Verbindung des Bleis mit Sauerstoff frei wird. Wenn sich das Blei vollständig oxydirt hat, so verschwindet die zweite Wärmequelle, und der zurückgebliebene kleine Silberkuchen kühlt sich rasch bis zur Temperatur des umgebenden Raumes ab, wodurch er seinen früheren Glanz verliert und matt wird. Andererseits bleibt in dem Augenblicke, wo sich das letzte Blei oxydirt, nur noch eine zarte Haut von geschmolzener Glätte, die stets noch dünner wird, auf dem Silber zurück; sie ist es, die ähnlich wie eine Seifenblase, die rasche Folge von Farben darbietet. Endlich zerreißt diese Haut, wie ein Schleier, und das Silber tritt mit blanker Oberfläche hervor. Diese am Ende des Treibens auftretende rasche Folge von optischen Erscheinungen nennt man den Silberblick.

Sobald das Silber geblickt hat, gießt der Arbeiter erst heißes, dann kaltes Wasser auf den Heerd. Das herausgenommene Blicksilber enthält etwa 1/6 Blei; um es davon zu reinigen, wird

es dem Feinbrennen unterworfen, was beim Silber näher beschrieben werden wird.

Eine Treibarbeit dauert gewöhnlich 30 Stunden, die zur Anfertigung des Heerdes nöthige Zeit mit einbegriffen.

Aus 160 Centner Werkblei vom Schliechschmelzen erhält man zu Clausthal:

56	Mark Silber (=28 Pfund),
118	Centner Glätte,
21	„ Heerd,
15	„ Abstrich,
6	„ reiche Glätte.

Die reiche Glätte, welche gegen das Ende des Treibens fällt, wird wegen ihres Silbergehaltes besonders aufgesammelt und benutzt

Aus 160 Centner Werkblei vom Steinschmelzen erhält man dort:

62	Mark Silber,
112	Centner Glätte,
21	„ Heerd,
18	„ Abstrich,
9	„ reiche Glätte.

Als Brennmaterial dient beim Treiben Holz.

Da die erhaltenen großen Mengen von Glätte im Handel nicht hinlänglichen Absatz finden, so wird die meiste Glätte auf Blei verschmolzen. Diese Reduction der Glätte nennt man das Glättanfrischen. Die Glätte wird mit Kohle in einem Schachtofen verschmolzen, der mit einem äußeren Abstichheerde versehen ist. Die dabei fallenden Schlacken werden beim Schliechschmelzen zugesetzt. Das in Blöcke gegossene Blei kommt dann als Frischblei oder Weichblei in den Handel.

§ 988. Sobald der Silbergehalt des Werkbleis nicht unter $\frac{1}{6000}$ beträgt, kann das Silber noch mit Vortheil durch die Treibarbeit gewonnen werden, falls nicht ein besonders hoher Preis des Brennmaterials hinderlich ist. Man ist aber in neuester Zeit dahin gelangt, auch aus viel ärmerem Werkblei

noch Silber zu gewinnen, nämlich mittelst des Affinirens durch Krystallisation; hiebei wird das Werkblei in armes Blei und in treibwürdiges Werk geschieden. Dies Verfahren beruht auf folgendem Grundsatze: Wenn man eine größere Masse von geschmolzenem silberhaltigem Blei langsam erkalten läßt, und die Masse fleißig mit einem eisernen Spatel umrührt, so scheidet sich bald ein krystallinisches Pulver aus, welches man mit einer Schaumkelle herausschöpfen kann, so wie es sich bildet. Wenn man auf diese Weise eine hinreichende Menge Metall als krystallinisches Pulver ausgeschöpft hat, so zeigt sich das zuerst erstarrte Metall viel ärmer an Silber als das noch flüssige. Durch hinreichend häufige Wiederholung dieser Arbeit, sowohl mit dem zuerst erstarrten, als dem zuletzt noch flüssig gebliebenen, kann man einerseits das Blei stets ärmer und ärmer, und andererseits stets reicher und reicher erhalten. Erst wenn der Silbergehalt hinlänglich angesammelt ist, schreitet man zum Abtreiben.

§ 989. Das metallische Blei wird in dünnen Blechen zur Belegung von Terrassen, Rinnen u. s. w. benutzt, auch zu Röhren für Wasserleitungen. Um diese Bleche anzufertigen, muß das Blei zuerst zu dünnen Platten gegossen werden. Das geschieht auf einer ganz horizontalen Marmorflur, auf die das geschmolzene Blei gegossen wird. Die Größe der Platten wird durch hölzerne Leisten genau bezeichnet; die Platten kommen dann ins Walzwerk. Dieses besteht aus zwei gußeisernen Cylindern, von denen aber nur einer, nämlich der untere, von der Maschine bewegt wird. Der obere Cylinder wird dann nur durch die Reibung in Bewegung gesetzt; mittelst eines Gegengewichtes läßt sich sein Druck auf die Bleiplatte reguliren. Stellschrauben, die gegen die beiden oberen Zapfenlager drücken, begränzen die Erhebung des Cylinders und reguliren also die Dicke des Bleches. Da sich diese Schrauben unabhängig von einander bewegen, so kann man auf der einen Seite stärkeren Druck hervorbringen, wo sich etwa die Platte am wenigsten ausplattet, und so ein gleichförmiges Auswalzen erzielen. Auf jeder Seite der Cylinder stehen Tische mit eiserner Bahn, welche die Platten aufnehmen

und richten. Man walzt 5—6 Platten nach einander aus; darauf läßt man sie in umgekehrter Richtung wieder durch die Walzen gehn, nachdem man zuvor die Walzen so gestellt hat, daß sie sich in entgegengesetzter Richtung drehen. Dies Verfahren wird fortgesetzt, bis die Bleiplatten die gewünschte Dünne erlangt haben.

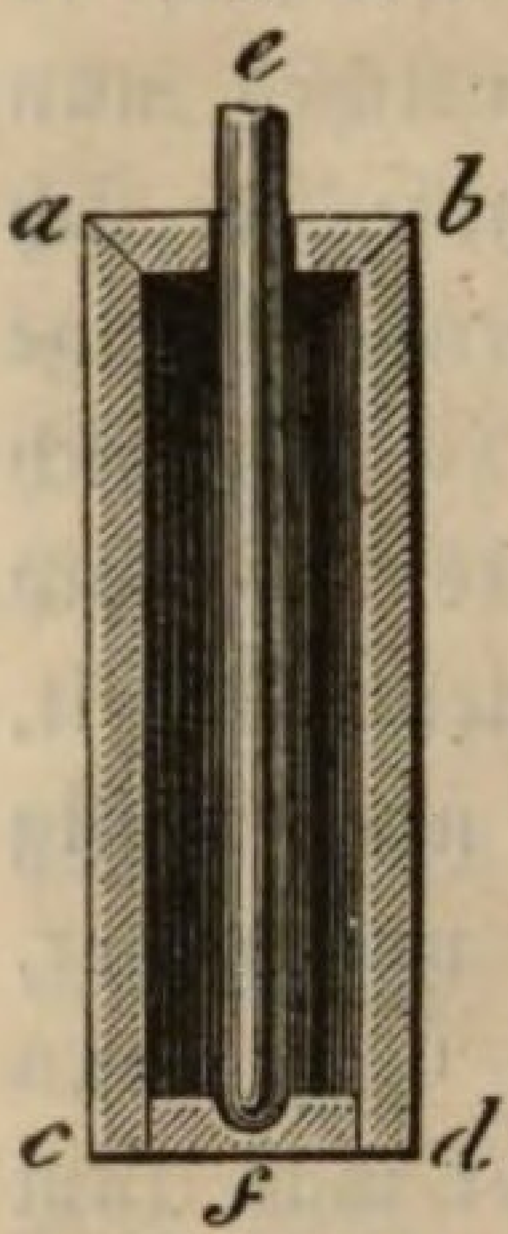


Fig. 533.

Die Bleiröhren ohne Loth werden durch Auswalzen auf einer eisernen Spindel zwischen gerieften Walzen verfertigt. Zuerst gießt man das Blei über eine eiserne Spindel ef in einer gußeisernen Form abcd (Fig. 533). Die Spindel hat den Durchmesser des verlangten Bleirohrs. Man erhält so ein dickwandiges Bleirohr von 0,6—0,7 Meter Höhe. Dieses Rohr wird nun auf eine längere Spindel gesteckt, die den gleichen Durchmesser hat, wie die Gußform ef; es wird nun zwischen Walzen ausgereckt, die den für das Blechwalzen dienenden, ähnlich sind. Dies Ausrecken wird fortgesetzt bis das Rohr bei noch genügender Stärke die gewünschte Länge erreicht hat.

Schrotfabrikation.

§ 990. Zur Fabrikation des Schrotes bedient man sich entweder eines sogenannten Hartbleis, welches etwas Arsenik und Antimon enthält, oder man legirt 100 Th. Blei mit 0,3—0,8 Th. Arsenik. Durch diesen schwachen Zusatz von Arsenik wird erreicht, daß sich dies Blei zu ganz sphärischen Tropfen formt. Zum Guß dient eine Schaumkelle aus Eisenblech, welches die Form eines Kugelsegmentes hat und mit Löchern durchbohrt ist, die den Durchmesser des verlangten Schrotes haben. Man drückt zuerst in der Kelle die Bleikrätze zusammen, welche sich auf dem geschmolzenen Metall gebildet hatte, so daß die Wände der Gußkelle ganz damit überzogen sind. Nun schüttet man mit einem Löffel Blei in kleinen Quantitäten auf; es filtrirt durch die Bleikrätze und fällt in Tropfen durch die Löcher. Man muß sie von einer bedeutenden Höhe herabfallen lassen, damit

sie während des Falles Zeit haben zu erstarren; man fängt sie dann in Wasser auf. Diese Arbeit wird deshalb in Thürmen oder in Grubenschachten ausgeführt. Je gröber das Korn des Schrotes ist, um so beträchtlicher muß die Fallhöhe sein. Mit Hülfe rundlöcheriger Siebe wird das Schrot dann nach dem verschiedenen Caliber sortirt. Die glänzende Oberfläche erhält es dadurch, daß man es in Tonnen mit etwas Graphit drehen läßt.

Wismuth.

Aequivalent: Bi = 1330,0.

§ 991. Das im Handel vorkommende Wismuth ist niemals völlig rein; da die Metalle, welche es gewöhnlich verunreinigen, meistens viel leichter oxydirbar sind, als das Wismuth, so kann man dieselben fortschaffen, indem man das gepulverte Metall mit $1/10$ seines Gewichts Salpeter in einem irdenen Tiegel langsam erhitzt bis sich der Salpeter zersetzt. Die fremden Metalle werden oxydirt und verbinden sich nebst einem Theile des Wismuths mit dem Kali, das übrige Wismuth bleibt in Form eines Metallkuchens am Boden des Tiegels zurück.

Um chemisch reines Wismuth zu erhalten, muß man basisch salpetersaures Wismuthoxyd mit schwarzem Flusse gemengt in einem Tiegel schmelzen.

Die Farbe des Wismuths ist grauweiß mit einem deutlichen Stich ins Rothe, wodurch es sich von der grauweißen Farbe anderer Metalle, wie z. B. des Zinks und Antimons, leicht unterscheiden läßt. Seine Dichtigkeit ist = 9,9. Sein Bruch ist krystallinisch, glänzend breitblätterig; es ist sehr spröde. Das geschmolzene Wismuth krystallisirt beim Erkalten sehr leicht. Man erhält es in schönen Krystallen, wenn man auf einem

Treibscherben oder in einer irdenen Schaale einige Kilogramme käufliches Wismuth, was durch eine Schmelzung mit Salpeter gereinigt ist, schmilzt und recht langsam erkalten läßt. Man stellt hiezu die Schaale auf ein erhitztes Sandbad und bedeckt sie mit einer eisernen Platte, auf die man glühende Kohlen schüttet. Nach einiger Zeit durchbohrt man mit einer glühenden Kohle die gebildete feste Kruste und läßt das flüssige Metall ausfließen. Nach vorsichtiger Entfernung der Kruste zeigt sich eine Druse von sehr schönen Krystallen, die oft mehrere Centimeter im Durchmesser haben. Diese Krystalle sind Würfel*) oder eigentlich trichterförmige vierseitige Pyramiden, ähnlich denen des Chlornatriums (§ 493). Sie zeigen sehr schöne Regenbogenfarben, die durch eine äußerst dünne Oxydschicht hervorgebracht werden, womit sich das Metall überzieht, wenn es noch heiß mit der Luft in Berührung kommt. Diese Häutchen geben ganz ähnlich, wie andere sehr dünne Schichten oder Seifenblasen zu dem Farbenspiel Veranlassung.

Das Wismuth schmilzt bei 264°; ein Thermometer in geschmolzenes Wismuth getaucht, zeigt diese Temperatur von 240° constant, so lange das geschmolzene Metall noch im Erstarren begriffen ist. Dies Metall dehnt sich wie Wasser beim Festwerden aus, weshalb die Dichtigkeit des festen Metalls geringer ist, als die des flüssigen. Bei sehr hoher Temperatur ist das Wismuth zwar flüchtig, aber seine Destillation ist doch schwer auszuführen.

An trockner Luft erhält es sich unverändert; an feuchter Luft überzieht es sich mit der Zeit mit einer sehr dünnen Schicht von Oxyd. Beim Erhitzen an der Luft brennt das Wismuth mit einer kleinen blauen Flamme, wobei es einen gelben Rauch bildet. Erst bei sehr hoher Temperatur vermag das Wismuth Wasser zu zersetzen; in der Kälte kann es dies selbst in Gegenwart kräftiger Säuren nicht bewirken. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift das Wismuth nur schwach an; auch Schwefelsäure wirkt nur in der Hitze, und wenn sie concentrirt

*) Prof. G. Rose hat vor Kurzem gefunden, daß diese Krystalle Rhomboeder sind.

ist, darauf ein unter Entwickelung von schwefliger Säure. Salpetersäure löst dagegen das Wismuth rasch und vollständig auf.

Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff.

§ 992. Wismuth verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen:

1) das Wismuthoxyd, Bi^2O^3;

2) die Wismuthsäure, Bi^2O^5.

Eine andere Verbindung aus Wismuth und Sauerstoff, entsprechend der Formel BiO^2, müssen wir als wismuthsaures Wismuthoxyd betrachten, und geben ihr deshalb die Formel $Bi^2O^3.Bi^2O^5$.

Wismuthoxyd, Bi^2O^3.

§ 993. Das Wismuthoxyd Bi^2O^3 wird durch Rösten des Metalles an der Luft, oder besser durch Zersetzung des basisch salpetersauren Wismuthoxydes in der Hitze erhalten. Es bildet ein hellgelbes Pulver, welches bei Rothglühhitze schmilzt und ein dunkles gelbes Glas liefert. Irdene Tiegel werden leicht davon zerfressen. Es ist nicht merklich flüchtig; seine Dichtigkeit ist $= 8{,}45$.

Wismuthoxydhydrat wird als weißes Pulver erhalten, wenn man basisch salpetersaures Wismuthoxyd durch Alkali zersetzt. Läßt man dies Hydrat mit Kalilösung sieden, so verliert es sein Wasser und verwandelt sich in gelbes krystallinisch pulveriges Wismuthoxyd.

Es besteht aus:

Wismuth	89,86
Sauerstoff	10,14
	100,00

Einige Chemiker betrachten dies Sesquioxyd des Wismuths, Bi^2O^3, als ein Monoxyd, BiO, und nehmen dann das Aequivalentgewicht des Wismuths um ⅓ niedriger an, als es hier angenommen ist, nämlich statt 1330,0 nur 886,2, was sie aus folgender Proportion ableiten:

$$10{,}14 : 89{,}96 = 100 : x, \text{ wonach } x = 886{,}2.$$

Indessen stützt sich diese Annahme auf keine Analogie und kein Beispiel von Isomorphismus dieses Oxydes mit andern Monoxyden.

Wir betrachten dieses Oxyd als ein Sesquioxyd Bi^2O^3. Das Aequivalentgewicht des Wismuths ergiebt sich dann aus folgender Proportion:

$$10{,}14 : 89{,}86 = 300 : 2x, \text{ wonach } x = 1330{,}0.$$

Wismuthsäure, Bi^2O^5.

§ 994. Die Wismuthsäure, Bi^2O^5, entsteht, wenn über sehr fein zertheiltes Wismuthoxyd, was in einer concentrirten Kalilösung suspendirt ist, Chlorgas geleitet wird. Sie bildet sich auch, wenn ein Gemenge von Kali und Wismuthoxyd lange an der Luft erhitzt wird, oder besser, wenn ein Gemenge von Wismuthoxyd, Kali und chlorsaurem Kali bis zur Zersetzung des letzteren erhitzt wird. Die auf die eine oder die andere Weise dargestellte Wismuthsäure ist immer noch mit etwas Wismuthoxyd gemengt, was man durch verdünnte Salpetersäure ausziehen kann, ohne daß die Wismuthsäure in der Kälte davon angegriffen würde. Diese bildet nun ein hellrothes Pulver, das in der Wärme schon bald über 100° einen Theil seines Sauerstoffs verliert und sich in wismuthsaures Wismuthoxyd, BiO^2 oder $Bi^2O^3.Bi^2O^5$ verwandelt. Concentrirte Säuren zersetzen es in Sauerstoff und Sesquioxyd, Bi^2O^3.

Die verschiedenen Verbindungen der Wismuthsäure mit Wismuthoxyd sind noch wenig untersucht. Man erhält sie von verschiedener Zusammensetzung, je nachdem man entweder Kali und Wismuthoxyd verschieden lange an der Luft erhitzt, oder durch Kalilösung, worin Wismuthoxyd suspendirt ist, mehr oder weniger lange Chlorgas strömen läßt, und den Proceß unterbricht, ehe alles Oxyd in die Säure verwandelt ist. Man erhält so mehrere braune Verbindungen.

Wismuthoxydsalze.

§ 995. Das Wismuthoxyd, Bi^2O^3, ist eine schwache Basis, die mit mehreren Säuren krystallisirbare Salze bildet. Diese

Salze werden durch Wasser in schwerlösliche basische Salze, welche sich niederschlagen, und in saure Salze, die sich auflösen, zersetzt.

Salpetersaures Wismuthoxyd.

§ 996. Dieses Salz wird beim Verdunsten einer Auflösung von Wismuth und Salpetersäure in großen farblosen Krystallen erhalten, die zerfließlich sind. Ihre Formel ist $Bi^2O^3.3NO^5+3HO$. Das salpetersaure Wismuthoxyd löst sich in wenig Wasser bei Zusatz von wenig Salpetersäure unzersetzt auf; bei Zusatz von mehr Wasser wird es zersetzt; es bildet sich ein weißer Niederschlag von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd, was medicinische Anwendung findet. Auch wird es noch als weiße Schminke benutzt, wobei jedoch der Uebelstand statt findet, das es von Schwefelwasserstoff rasch geschwärzt wird. Seine Zusammensetzung ist sehr wechselnd, je nach der Menge von Wasser und nach der Temperatur bei seiner Fällung, so wie auch nach der Länge der Zeit, während der es mit dem Wasser in Berührung blieb. Bei sehr langem Waschen mit heißem Wasser wird ihm endlich alle Salpetersäure entzogen und es bleibt nur Wismuthoxydhydrat zurück.

Schwefelsaures Wismuthoxyd.

§ 997. Beim Kochen von gepulvertem Wismuth mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich unter Entweichen von schwefliger Säure ein weißes unlösliches Pulver von schwefelsaurem Wismuthoxyd, $Bi^2O^3.3SO^3$. Durch Wasser wird daraus ein sehr saures lösliches Salz aufgelöst und es bleibt ein dreibasisches Salz, $Bi^2O^3.SO^3+HO$, zurück.

Kohlensaures Wismuthoxyd.

§ 998. Kohlensaures Natron fällt aus einer sauren Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd basisch kohlensaures Wismuthoxyd, $Bi^2O^3.CO^2$, als einen weißen Niederschlag, der in der Wärme leicht seine Kohlensäure verliert. Es findet sich in Südcarolina als Mineral.

Verbindung des Wismuths mit Schwefel.

§ 999. Beim Erhitzen verbindet sich Wismuth direkt mit Schwefel; wenn beide Körper als feines Pulver gemengt und erhitzt werden, so enthält das zurückgebliebene Schwefelwismuth stets noch etwas metallisches Wismuth beigemengt; man muß dasselbe deshalb nochmals pulvern und mit Schwefel gemengt erhitzen; es bildet dann einen grauen, metallglänzenden Kuchen von stänglig faserigem Bruch. Seine Formel ist Bi^2S^3. Es findet sich natürlich krystallisirt und scheint mit dem Schwefelantimon, Sb^2S^3, isomorph zu sein, jedenfalls krystallisiren beide im orthorhombischen Systeme.

Aus Wismuthlösungen wird durch Schwefelwasserstoff dieselbe Verbindung als ein schwarzes Pulver gefällt.

Verbindungen des Wismuths mit Chlor.

§ 1000. Wismuth und Chlor verbinden sich direkt mit einander unter Entwickelung von Wärme, und selbst von Licht, wenn das Metall fein zertheilt ist. Wird Wismuth in einer tubulirten Retorte in einem Strome von Chlorgas erhitzt, so destillirt Chlorwismuth, Bi^2Cl^3, als eine leicht schmelzbare weiße Substanz. Dieselbe Verbindung erhält man durch Destillation von 1 Th. Wismuth mit 2 Th. Quecksilberchlorid. An der Luft zieht das Chlorwismuth rasch Feuchtigkeit an und verwandelt sich in ein krystallinisches Hydrat. Dasselbe Chlorwismuthhydrat bleibt zurück beim Verdampfeu einer Auflösung von Wismuth in Königswasser. In Wasser, welches mit Chlorwasserstoff angesäuert ist, löst sich dies Chlorwismuth unzersetzt auf; von reinem Wasser wird es aber zersetzt: es bildet sich freie Chlorwasserstoffsäure, die einen Theil des Chlormetalls gelöst erhält, während ein anderer Theil desselben in Verbindung mit dem gebildeten Oxyde als Wismuthoxychlorür $Bi^2Cl^3 + 2(Bi^2O^3 + 3HO)$ niederfällt.

Wird eine Auflösung von saurem salpetersaurem Wismuth-

oxyd in eine Auflösung von Chlornatrium gegossen, so entsteht ein weißer Niederschlag aus zarten Krystallflittern, der auch ein Wismuthoxychlorür, $Bi^2Cl^3 + 2(Bi^2O^3 + 3HO)$ ist. Er wird unter dem Namen Perlenweiß als weiße Schminke benutzt.

Unterscheidungs-Merkmale fur die löslichen Wismuth-Verbindungen.

§ 1001. Ein ausgezeichnetes Kennzeichen für die Auflösungen des Wismuths, die nicht gar zu viel freie Säuren enthalten, ist, daß sie sich mit viel Wasser trüben und einen weißen Niederschlag bilden.

Reine und kohlensaure Alkalien geben weiße im überschüssigen Alkali unlösliche Niederschläge.

Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfhydrat fällen schwarzes Schwefelwismuth, was sich auch im Ueberschuß des Ammoniumsulfhydrats nicht wieder auflöst.

Eisen, Zink, Kupfer fällen das Wismuth als ein schwarzes Pulver, was auf Kohle leicht schmilzt und vor dem Löthrohr in der Reduktionsflamme ein sprödes Metallkorn liefert, dessen Pulver noch den charakteristischen Stich ins Rothe erkennen läßt.

Bestimmung des Wismuths; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1002. Um das Wismuth zu bestimmen, fällt man dasselbe, wenn es sein kann, aus der salpetersauren Lösung mit kohlensaurem Ammoniak; der ausgewaschene Niederschlag wird im Porzellantiegel geglüht, wo dann Wismuthoxyd, Bi^2O^3, zurückbleibt. Das Glühen darf nicht im Platintiegel geschehen, weil derselbe dadurch leicht angegriffen wird. Das Filtrum wird für sich verbrannt, die Filterasche mit etwas Salpetersäure benetzt und aufs Neue geglüht.

Manchmal ist man genöthigt, das Wismuth durch Schwefel-

wasserstoffgas zu fällen und dadurch von andern Metallen zu trennen, die dadurch nicht gefällt werden. Auch wenn das Wismuth als Chlorür in einer Lösung enthalten ist, fällt man es besser mit Schwefelwasserstoff, als mit kohlensauren Alkalien, weil im letzteren Falle der erhaltene Niederschlag Chlorwismuth enthalten würde, was sich auch durch überschüssiges Alkali nicht wohl zersetzen läßt. Das gefällte Schwefelwismuth löst man in Salpetersäure und fällt die Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak.

Bisweilen fällt man das Wismuth metallisch durch metallisches Eisen oder Zink; das Metallpulver wird auf einem Filter gesammelt und in einem Porzellantiegel zu Oxyd geröstet; man benetzt es dann mit ein paar Tropfen Salpetersäure und glüht von Neuem, worauf das Wismuth als Oxyd gewogen wird.

Die Trennung des Wismuths von fast allen bisher betrachteten Metallen erfolgt leicht durch Schwefelwasserstoff, nur Cadmium, Zinn und Blei werden, wie das Wismuth, dadurch als Schwefelmetalle gefällt. Vom Zinn kann man das Wismuth scheiden, indem man die frisch gefällten Schwefelmetalle mit überschüssigem Ammonsulfhydrat in gelinder Wärme behandelt, wodurch nur Schwefelzinn gelöst wird. Um das Wismuth von Blei zu trennen, löst man beide in Salpetersäure und verdampft die Lösung mit überschüssiger Salpetersäure bis sich Dämpfe von Schwefelsäure entwickeln. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, welches mittelst der freien Säure nur das schwefelsaure Wismuthoxyd auflöst; während das schwefelsaure Bleioxyd zurückbleibt. Indessen läßt sich auf diese Weise keine scharfe Trennung von Blei und Wismuth ausführen. Man kennt bis jetzt kein Verfahren, wodurch sich das Wismuth vom Cadmium gut trennen ließe.

Der Wismuthhüttenproceß.

§ 1003. Das Wismuth kommt natürlich im gediegenen Zustande in solcher Menge vor, daß es als Wismutherz dienen

kann. Es bildet meistens kleine Metallfäden im Quarzfels, der sich auf Gängen im Urgebirge findet. Das sächsische Erzgebirge liefert den größten Theil des Wismuths in den Handel. Seine Gewinnung ist sehr einfach; man erhitzt nämlich das Erz in geschlossenen Räumen; bei dieser Saigerung schmilzt das Wismuth, scheidet sich aus der Gangart und fließt herab. Dieses Ausschmelzen geschieht in Röhren aus Eisenblech b d (Fig. 534), die etwas geneigt in den Ofen gelegt werden. Wenn das Erz durch die Oeffnung d in das Rohr gebracht ist, so wird dies wieder geschlossen. Die untere Oeffnung b ist mit einer Platte verschlossen, in der sich jedoch das Abflußloch o für das aussaigernde Metall befindet. Dieses wird in irdenen Schaalen aufgefangen, die durch einige in K untergelegte Kohlen so warm gehalten werden, daß das Metall flüssig bleibt. Es wird dann in Formen gegossen.

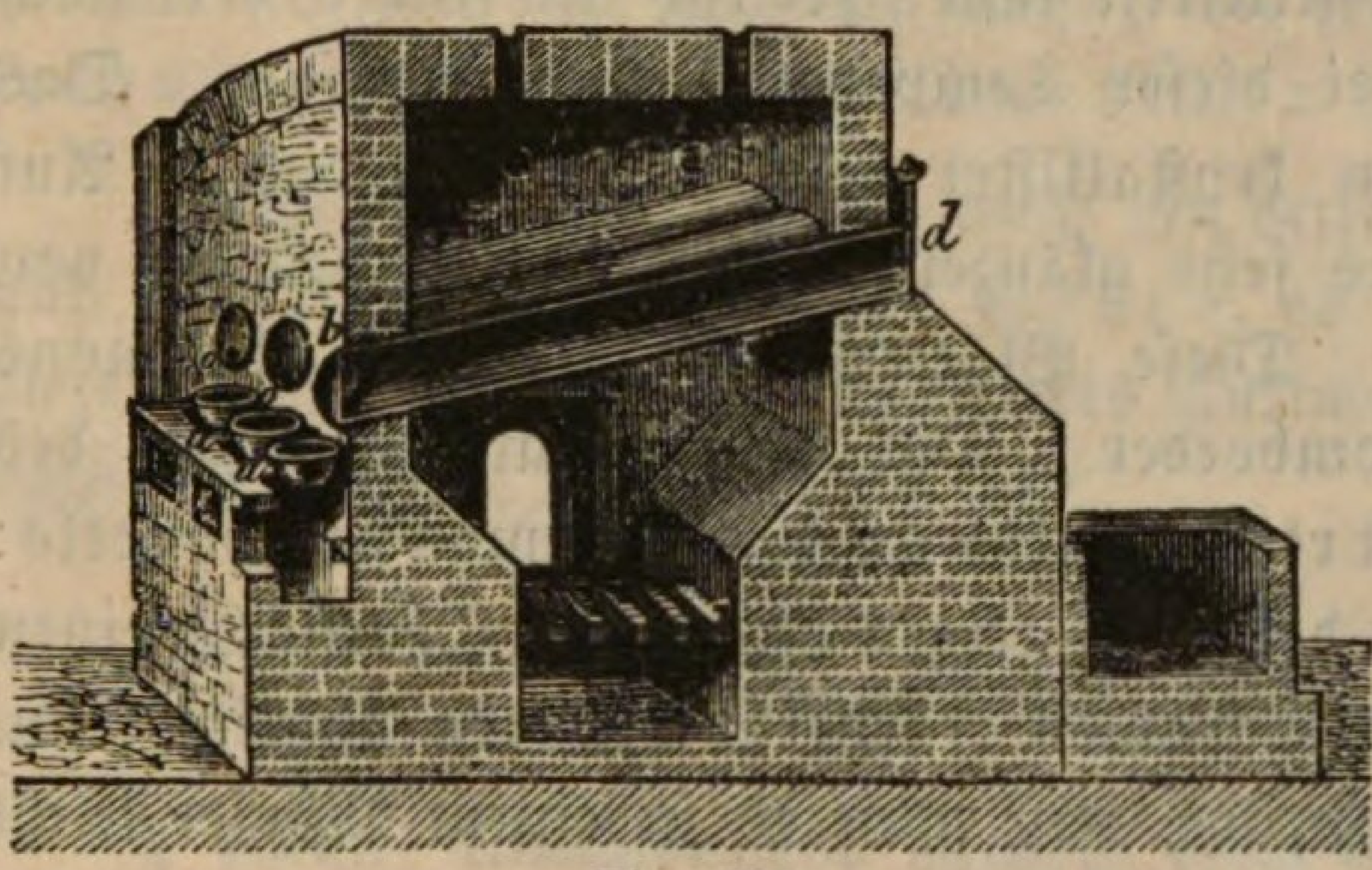


Fig. 534.

Das so erhaltene Metall enthält stets einige Schwefel- und Arsenik-Verbindungen und etwas von fremden Metallen, von denen es durch Schmelzen mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Salpeter befreit werden kann.

Antimon.

Aequivalent: Sb = 806,5.

§ 1004. Das käufliche Antimon ist selten rein; meistens enthält es etwas Arsenik, Eisen, Blei und Schwefel. Man reinigt es gewöhnlich auf die Weise, daß man es mit $\frac{1}{10}$ seines

Gewichtes von Salpeter in einem irdenen Tiegel schmilzt. Das Antimon bildet dann einen geflossenen Metallkuchen von sehr kleinblättrigem Bruche. Seine feinkörnige Beschaffenheit ist ein Kennzeichen seiner Reinheit.

Die Farbe des Antimons geht aus dem Silberweißen etwas ins Bläuliche; es ist sehr glänzend. Seine Dichtigkeit ist gegen 6,8. Es schmilzt bei 450°. Bei Weißglühhitze giebt es so starke Dämpfe, daß es sich bei dieser Temperatur in einem Strome von Wasserstoffgas destilliren läßt; freilich in Folge der noch schwachen Tension bei dieser Temperatur nur langsam. Das geschmolzene Antimon krystallisirt beim Erkalten leicht. Auf seinem Bruche zeigt es sehr glänzende Spaltungsflächen oft von großer Ausdehnung. Diese Blätterdurchgänge des Antimons führen auf ein Rhomboeder. Die Krystallisationstendenz des Antimons zeigt sich oft recht deutlich an dem Antimon des Handels: die gegossenen Stücke desselben zeigen oft an der Oberfläche einen schönen Stern, dessen Strahlen Farnkrautblättern ähnlich sehn. Das Antimon ist so spröde, daß man es in einem Mörser leicht in feines Pulver verwandeln kann.

An der Luft erhält es sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; wird das geschmolzene Metall aber an der Luft erhitzt, so oxydirt es sich rasch. Bei sehr hohen Hitzgraden verbrennt es an der Luft mit heißer Flamme und starkem Rauch. Läßt man geschmolzenes und rothglühendes Antimon aus einer etwas beträchtlichen Höhe auf den Boden fallen, so zeigt sich eine sehr glänzende Verbrennungserscheinung, wobei sich ein dicker weißer Rauch bildet.

Feingepulvertes Antimon löst sich in concentrirter kochender Chlorwasserstoffsäure unter Entwickeluug von Wasserstoffgas. Schwefelsäure greift das Antimon nur, wenn sie heiß und concentrirt ist, an, wobei sich dann schweflige Säure entwickelt. Von Salpetersäure, selbst von verdünnter, wird das Antimon rasch oxydirt und in ein weißes Pulver von Antimonsäure verwandelt. Königswasser bildet mit Antimon sehr leicht Antimonchlorür, was sich in der überschüssigen Salzsäure unverändert auflöst.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

§ 1005. Antimon bildet mit Sauerstoff zwei fest bestimmte Verbindungen. Die Sauerstoffmengen in diesen Oxyden verhalten sich zu einander, wie 3 : 5. Die höchste Oxydationsstufe, Sb^2O^5, verhält sich wie eine Säure, weshalb sie Antimonsäure genannt wird. Die niedrigere Oxydationsstufe, Sb^2O^3, verhält sich wie eine schwache Basis; wir werden sie Antimonsesquioxyd oder kurz Antimonoxyd nennen.

Einige Chemiker nehmen noch ein drittes Oxyd, SbO^2, an, und nennen es antimonige Säure; es ist aber vorzuziehen, diese Verbindung als antimonsaures Antimonoxyd zu betrachten, nach der Formel, $Sb^2O^3 . Sb^2O^5$.

Antimonoxyd, Sb^2O^3.

§ 1006. Antimonoxyd entsteht beim Erhitzen von Antimon in einem unvollkommen verschlossenen Tiegel; es setzt sich an der Tiegelwand dicht über dem geschmolzenen Metalle in verlängerten stark glänzenden Prismen ab. Da das so gebildete Oxyd aber meistens auch antimonsaures Antimonoxyd enthält, so verfährt man zu seiner Reindarstellung folgendermaßen. Man tröpfelt Antimonchlorür in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron; das Antimonoxyd scheidet sich dann in kleinen Krystallen ab.

Seine Farbe ist grauweiß; es schmilzt bei Rothglühhitze und sublimirt bei höherer Temperatur. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich zu antimonsaurem Antimonoxyd. Durch Erhitzen für sich wird es nicht zersetzt, mit Wasserstoffgas oder Kohle erhitzt wird es leicht reducirt.

Das in der Kälte aus Antimonchlorür durch kohlensaures Natron gefällte Antimonoxyd ist ein Hydrat, $Sb^2O^3 + HO$. Es löst sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten und bildet mit den Alkalien wirkliche Salze.

Das Oxyd enthält:

Antimon	84,32
Sauerstoff	15,68
	100,00

Da wir demselben die Formel Sb^2O^3 geben, so ergiebt sich dann das Aequivalentgewicht des Antimons aus der Proportion:

$$15{,}68 : 84{,}32 = 300 : 2x, \text{ wonach } x = 806{,}5$$

Antimonsäure, Sb^2O^5.

§ 1007. Antimonsäure entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Antimon; noch besser dient dazu Königswasser, worin überschüssige Salpetersäure enthalten ist. Das weiße Pulver, was sich hiebei bildet, ist Antimonsäurehydrat, woraus aber das Wasser schon bei schwachem Erhitzen entweicht; es bleibt dann wasserfreie Antimonsäure zurück. Ein anderes Antimonsäurehydrat entsteht bei der Zersetzung von Antimonchlorid, Sb^2Cl^5, mit Wasser. Aber diese beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Säuren sind nicht einerlei. Sie besitzen verschiedene Sättigungscapacität, und verhalten sich in dieser Beziehung den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure und der Zinnsäure analog. Die einbasische Säure hat den Namen Antimonsäure behalten, sie entsteht bei der Oxydation des Antimons mit Salpetersäure; ihre neutralen Salze haben die Formel $RO.Sb^2O^5$; die zweibasische Säure hat man Metaantimonsäure genannt; ihre neutralen Salze haben die Formel: $2RO.Sb^2O^5$.

Die wasserfreie Antimonsäure ist ein gelblich weißes Pulver, welches sich in der Rothglühhitze zersetzt, indem Sauerstoffgas entweicht und antimonsaures Antimonoxyd, $Sb^2O^3.Sb^2O^5$, zurück bleibt.

Neutrales antimonsaures Kali läßt sich erhalten durch Glühen von 1 Th. Antimon mit 4 Th. Kali, Auswaschen des gepulverten Rückstandes mit etwas lauem Wasser, um das überschüssige Kali und das unzersetzte salpetrigsaure Kali zu zersetzen. Man läßt das Ungelöste nun mehrere Stunden lang mit Wasser sieden;

dabei geht das neutrale unlösliche Salz in lösliches über; es bleibt jedoch unlösliches saures antimonsaures Kali, $KO . 2Sb^2O^5$ zurück. Die Lösung des neutralen Salzes hinterläßt eine gummiartige Masse, deren Zusammensetzung im lufttrocknen Zustande $KO . Sb^2O^3 + 5HO$ ist. Wird durch die Auflösung desselben ein Strom von Kohlensäure geleitet, so fällt das saure Salz, $KO . 2Sb^2O^5$, als ein krystallinisches Pulver nieder.

Durch Schmelzen von Antimonsäure oder antimonsaurem Kali mit überschüssigem Kali in einem Silbertiegel erhält man eine Masse, die sich in wenig kaltem Wasser vollständig löst. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Verdampfen unter der Luftpumpe kleine Krystalle von metaantimonsaurem Kali, $2KO . Sb^2O^3$, ab. Dies Salz löst sich, anscheinend unzersetzt, in wenig kaltem Wasser auf, wenn dies vorher mit etwas Aetzkali versetzt wurde, von reinem Wasser wird es jedoch in Kali und in saures metaantimonsaures Kali, $KO . Sb^2O^5 + 7HO$ zersetzt. In kaltem Wasser ist das saure metaantimonsaure Kali wenig löslich; beim Erwärmen löst sich mehr. Durch längere Berührung mit kaltem Wasser verwandelt es sich in neutrales antimonsaures Kali. Beim Kochen erfolgt diese Umwandlung augenblicklich.

Die Auflösung des sauren metaantimonsauren Kali hat die Eigenschaft das Natron aus seinen Lösungen als saures metaantimonsaures Natron zu fällen, was in Wasser fast unlöslich ist. Es ist das einzige bekannte Reagens für Natron; da sich seine Lösung aber mit der Zeit in neutrales antimonsaures Kali verwandelt, welches die Natronsalze nicht fällt, so muß man sich stets einer frisch bereiteten Lösung bedienen.

Antimonsaures Antimonoxyd.

§ 1008. Erhitzt man Antimonsäure bis sie keinen Gewichtsverlust mehr erleidet, so bleibt ein weißes Pulver zurück. Dieselbe Verbindung entsteht beim Rösten von Antimon an freier Luft. Es ist unschmelzbar. Man hat diesen Körper früher als eine besondere Oxydationsstufe des Antimons bezeichnet; seine

Zusammensetzung läßt sich auch durch die Formel SbO^2 bezeichnen; man nannte es antimonige Säure, (welcher Name von einigen Chemikern aber dem Antimonoxyde, Sb^2O^3, beigelegt wurde, wegen der Fähigkeit des Letzteren mit Säuren Salze zu bilden;) da jedoch aus diesem Körper, SbO^2, von Weinsäure, so wie von saurem weinsauren Kali, Antimonoxyd, Sb^2O^3, aufgelöst wird, von Kalilösung dagegen Antimonsäure, Sb^2O^5, so müssen wir denselben mit größerer Wahrscheinlichkeit für antimonsaures Antimonoxyd, $Sb^2O^3.Sb^2O^5$, halten.

Antimonoxydsalze.

§ 1009. Antimonoxyd, obgleich eine schwache Basis, kann doch mit mehreren Säuren bestimmte Salze bilden.

Salpetersaures Antimonoxyd entsteht bei der Einwirkung von kalter rauchender Salpetersäure auf Antimon. Man erhält es in feinen Krystallflittern, deren Formel ist: $2Sb^2O^3.NO^5$. Durch Zusatz von Wasser wird es unter Abscheidung von Antimonoxydhydrat zersetzt.

Mit Schwefelsäure liefert das Antimonoxyd folgende Verbindungen:

$$Sb^2O^3.4SO^3+HO,$$
$$Sb^2O^3\ 2SO^3,$$
$$Sb^2O^3.\ SO^3,$$
$$2Sb^2O^3.\ SO^3.$$

Das neutrale Salz, $Sb^2O^3.3SO^3$, ist bisher nicht dargestellt.

Die erste saure Verbindung, $Sb^2O^3.4SO^3+HO$, erhält man bei der Zersetzung des Antimonoxychlorürs, $Sb^2Cl^3+2Sb^2O^3+HO$ (§ 1012), mit concentrirter Schwefelsäure. Das Salz $Sb^2O^3.2SO^3$ entsteht bei der Behandlung des Antimonoxydes mit rauchender Schwefelsäure. Aus der ersten Verbindung erhält man das basische Salz, $2Sb^2O^3.SO^3$, durch Zersetzung derselben mit heißem Wasser.

Verbindung des Antimons mit Wasserstoff.

§ 1010. Die aus Antimon und Wasserstoff bestehende gasförmige Verbindung, Antimonwasserstoffgas, ist wahr=

scheinlich von analoger Zusammensetzung mit dem Arsenik- und Phosphor-Wasserstoffgas; bis jetzt ist es aber noch nicht gelungen es rein darzustellen. Wenn man auf Zink gleichzeitig Schwefelsäure und Antimonchlorür wirken läßt, so erhält man ein antimonhaltiges Wasserstoffgas. Es brennt mit einer gelblichen Flamme, die an der Luft einen weißen Rauch bildet und auf einer ihr genäherten kalten Porzellanfläche spiegelnde Flecke von metallischem Antimon absetzt. Leitet man das Gas durch ein rothglühendes Glasrohr, so bildet sich dicht neben der glühenden Stelle ein spiegelnder Ring von metallischem Antimon.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

§ 1011. Man kennt zwei Verbindungen des Antimons mit Schwefel. Die erste, SbS^3, entspricht dem Sesquioxyde Sb^2O^3; da sie sich wie eine Säure mit den basischen Schwefelmetallen zu Schwefelsalzen verbindet, so hat man sie antimoniges Sulfid genannt, weil man unter Sulfureten nur die basischen Schwefelmetalle verstehen will. Da sie jedoch gewöhnlich kurz Schwefelantimon genannt wird, so werden wir uns auch hier dieser Bezeichnung für diese Verbindung, Sb^2S^3, bedienen. Die zweite Verbindung, Sb^2S^5, ist der Antimonsäure entsprechend; wir nennen sie Antimonsulfid.

Das Schwefelantimon, Sb^2S^3, findet sich natürlich auf Gängen im Granit, im krystallinischen Schiefer- und im Uebergangs-Gebirge. Dies natürliche Schwefelantimon, Antimonglanz der Mineralogen, bildet das einzige Antimonerz von Bedeutung. Man findet es seltener in ausgebildeten Krystallen, die dann Prismen sind, welche dem vierten Systeme angehören; meistens bildet es krystallinische verwachsene Massen. Es ist dunkelgrau, von starkem Metallglanz; schon vor dem Rothglühen schmilzt es und wird dann beim Erkalten leicht krystallinisch. Bei Weißglühhitze ist die Spannkraft seiner Dämpfe so bedeutend, daß man es in einem Strome von Stickgas destilliren kann. Seine Dichtigkeit ist 4,62. Es läßt sich aus Antimon und Schwefel durch direkte Verbindung erhalten; um es aber

rein zu erhalten, muß es mehrmals mit Schwefel umgeschmolzen werden. Es läßt sich so frei von den fremden Schwefelmetallen darstellen, die das natürliche Schwefelantimon stets in geringer Menge begleiten.

Durch Rösten an der Luft wird es leicht zersetzt; es entweicht schweflige Säure und als Rückstand erhält man ein Oxysulfuret, d. h. eine Verbindung von noch unzersetztem Schwefelantimon mit Antimonoxyd. Verbindungen der Art kommen als braune glasig geschmolzene Massen unter dem Namen: Antimonglas, hepar antimonii oder crocus antimonii, in den Handel. Das Antimonglas, vitrum antimonii, enthält auf 8 Th. Oxyd 1 Th. Schwefelantimon; es ist durchscheinend röthlichgelb; der crocus enthält auf 8 Th. Oxyd 2 Th. Schwefelantimon; er ist undurchsichtig, rothgelb. **Hepar antimonii**, Spießglanzleber, ist undurchsichtig, dunkelbraun und enthält auf 8 Th. Oxyd fast 4 Th. Schwefelantimon.

Wasserstoffgas zersetzt das Schwefelantimon bei Rothglühhitze, es entweicht Schwefelwasserstoffgas und metallisches Antimon bleibt zurück; hiebei entweicht indessen meistens ein wenig Antimon als Antimonwasserstoffgas. Auch durch Kohle wird das Schwefelantimon bei hoher Temperatur zersetzt; dabei entweicht Schwefelkohlenstoff und metallisches Antimon bleibt zurück; jedoch ist es schwierig, das Antimon auf diese Weise ganz frei von Schwefel zu erhalten.

Eisen, Zink und Kupfer zersetzen das Schwefelantimon schon bei Rothglühhitze, das so abgeschiedene metallische Antimon enthält dann aber stets eine geringe Menge von diesen Metallen. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst das Schwefelantimon unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure greift das Schwefelantimon bei Siedehitze unter Entwickelung von schwefliger Säure an. Salpetersäure bildet damit unlösliches antimonsaures Antimonoxyd und Schwefelsäure.

Reine und kohlensaure Alkalien zersetzen das Schwefelantimon sowohl auf trocknem als auf nassem Wege, indem sich Antimonoxyd-Kali und Schwefelantimon-Schwefelkalium bilden

Macht man die Zersetzung in einem Kohlentiegel, so scheidet sich ein Theil des Antimons metallisch ab.

Auch auf nassem Wege wird dies Schwefelantimon, Sb^2S^3, erhalten, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von Antimonchlorür Sb^2Cl^3 in angesäuertem Wasser leitet. Es bildet sich ein orangerother Niederschlag von Schwefelantimonhydrat. Mit den basischen alkalischen Schwefelmetallen verbindet sich dasselbe leicht als Säure zu Schwefelsalzen; aus den Lösungen solcher Verbindungen wird es durch Säuren wieder gefällt. Beim Erhitzen giebt das Schwefelantimonhydrat leicht sein Wasser ab und verwandelt sich in graues Schwefelantimon.

Das Schwefelantimonhydrat stellt gemengt oder verbunden mit Antimonoxyd und mit Antimonsulfid mehrere Arzneimittel dar, hauptsächlich den Kermes minerale und den Goldschwefel, Sulphur auratum antimonii.

Kermes läßt sich sowohl auf trocknem, als auf nassem Wege darstellen. Um ihn auf trocknem Wege darzustellen, schmilzt man in einem hessischen Tiegel 5 Th. Schwefelantimon mit 3 Th. trocknem kohlensaurem Natron; die geschmolzene gepulverte Masse wird mit viel Wasser gekocht und möglichst rasch kochend heiß filtrirt. Die fast farblose kaum gelb gefärbte Lösung setzt dann beim Erkalten den Kermes in reichlichen braunen Flocken ab. Dieser Niederschlag wird rasch ausgewaschen, bei niedriger Temperatur getrocknet und in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Auf nassem Wege erhält man den Kermes, wenn man 1 Th. sehr fein gepulvertes Schwefelantimon mit 20—25 Th. trocknem kohlensaurem Natron und 250 Th. Wasser sieden läßt. Die fast farblose Lösung setzt auch beim Erkalten den Kermes ab. Aus der Mutterlauge fällt Chlorwasserstoffsäure einen hochrothen Niederschlag, der ein Gemenge von antimonigem Sulfid, Sb^2S^3, Antimonsulfid, Sb^2S^5, und Antimonoxyd, Sb^2O^3, ist, und auch wohl unter dem Namen Goldschwefel angewandt wird.

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß das Antimonoxyd diesem Goldschwefel, so wie dem Kermes nur mechanisch

beigemengt ist; unter dem Mikroskope erkennt man das Antimonoxyd sogleich in weißen in der Masse zerstreuten Punkten.

Der Kermes enthält auch etwas Schwefelkalium mit dem Antimonoxyde oder wahrscheinlicher mit dem Schwefelantimon verbunden.

Das Antimonsulfid, Sb^2S^5, wird erhalten, wenn man eine mit Chlorwasserstoffgas gesäuerte Lösung von Antimonchlorid, Sb^2Cl^5, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Es fällt als hochorangerother Niederschlag, der sich leicht in den alkalischen Schwefelmetallen auflöst; indem es damit krystallisirbare Salze bildet. Das Natriumsulfantimoniat wird oft zu pharmaceutischem Zwecke dargestellt; man läßt nämlich ein sehr inniges Gemenge von 18 Th. höchst feingepulvertem Antimon, 12 Th. trocknem kohlensaurem Natron, 13 Th. Kalk und 3¼ Th. Schwefel in einer Flasche, die man ganz mit Wasser anfüllt, mehrere Tage digeriren, wobei man häufig umschüttelt. Die anfangs auf freiem Feuer, zuletzt unter der Luftpumpe verdunstete Lösung liefert große blaßgelbe Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel: $3NaS.Sb^2S^5+18HO$, entspricht.

Verbindungen des Antimons mit Chlor.

§ 1012. Antimon und Chlor verbinden sich mit einander in 2 Verhältnissen, die dem Antimonoxyde und der Antimonsäure entsprechen; nämlich Antimonchlorür, Sb^2Cl^3, und Antimonchlorid Sb^2Cl^5.

Das Antimonchlorür, Sb^2Cl^3, entsteht bei direkter Einwirkung von Chlorgas auf überschüssiges Antimon; bei Ueberschuß an Chlorgas bildet sich Antimonchlorid, Sb^2Cl^5. Auch durch Destillation eines sehr innigen Gemenges von 1 Th. Antimon und 2 Th. Quecksilberchlorid erhält man das Antimonchlorür. Die wohlfeilste Art es zu erhalten besteht darin, daß man natürliches Schwefelantimon in Salzsäure auflöst und die klare Lösung eindampft. Man benutzt hiezu die Rückstände von der Bereitung des Schwefelwasserstoffgases aus diesen Ingredienzien.

Das Antimonchlorür, Sb^2Cl^3, bildet eine weiße leicht schmelz-

bare Masse, bei gewöhnlicher Temperatur von butterartiger Consistenz, weshalb man es früher butyrum antimonii, Spießglanzbutter, nannte; schon vor der Dunkelrothglühhitze destillirt es leicht.

An der Luft ist es zerfließlich; mit wenig Wasser mischt es sich unzersetzt, mit größeren Mengen nur dann, wenn man das Wasser vorher mit Chlorwasserstoff angesäuert hat. Mischt man es aber mit größeren Mengen von reinem Wasser auf einmal, so entsteht ein weißer Niederschlag, das früher sogenannte Algarothpulver, ein Antimonoxychlorür, $Sb^2Cl^3 + 2Sb^2O^3 + HO$. Wenn man eine Lösung von Antimonchlorür in Chlorwasserstoffsäure mit kochendem Wasser zersetzt, so scheiden sich aus der anfangs klaren Lösung beim Erkalten Krystalle des Oxychlorürs, $Sb^2Cl^3 + 5Sb^2O^3$, ab. Die Oxychlorüre des Antimons werden durch langes Auswaschen mit Wasser stets mehr zersetzt, so daß zuletzt reines Oxyd zurückbleibt. Um eine klare Lösung von Antimonchlorür zu erhalten, bedient man sich noch besser der Weinsäure als der Chlorwasserstoffsäure, um das Wasser vorher damit anzusäuern.

Das wasserfreie Antimonchlorür giebt mit trocknem Ammoniakgas die Verbindung $NH^3 . Sb^2Cl^3$. Mit den alkalischen Chlorüren, KCl, $NaCl$, NH^4Cl, bildet das Antimonchlorür krystallisirbare Doppelsalze.

Antimonchlorür wurde früher in der Chirurgie als Aetzmittel angewandt: jetzt wird es von den Büchsenmachern benutzt zum Bronziren der Gewehrläufe, das Eisen überzieht sich dadurch mit einer sehr dünnen Haut von metallischem Antimon, wodurch es vor dem Rosten geschützt wird.

Das Antimonchlorid, Sb^2Cl^5, erhält man durch Erhitzen von Antimon in einem Strome von trocknem Chlorgas, wobei man sich desselben Apparates bedient, wie zur Darstellung des Zinnchlorids. Wegen des hiebei nöthigen überschüssigen Chlorgases und der vollständigen Sättigung des in der Vorlage verdichteten Chlorides mit Chlorgas erscheint es gelbgefärbt. Es muß rectificirt werden. Das zuerst destillirende enthält viel freies Chlor und ist stark gelb gefärbt, das folgende fast farb-

lose Chlorid wird dann getrennt für sich aufgefangen. Indessen scheint es sich schon unter gewöhnlichem Luftdruck beim Sieden zu zersetzen, denn es giebt fortwährend Chlor ab, wenn man es zu destilliren sucht.

Unterscheidungs-Merkmale des Antimons in seinen löslichen Verbindungen.

§ 1013 Da sich das Antimon aus seinen sämmtlichen Verbindungen leicht in Antimonchlorür oder auch in Brechweinstein, ein Doppelsalz von weinsaurem Antimonoxyd und weinsaurem Kali, verwandeln läßt, so sind die nachfolgenden Charaktere für das Antimon auf die Lösungen jener beiden Verbindungen bezogen.

Reines Kali oder Natron fällt die Lösungen weiß; der Niederschlag löst sich leicht im Ueberschuß des Alkali. Ammoniak giebt auch einen weißen Niederschlag, der aber unlöslich in Ammoniak ist.

Kohlensaure Alkalien geben unter Entwickelung von Kohlensäure einen weißen im Ueberschuß unlöslichen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfhydrat geben in den sauren Lösungen einen ausgezeichneten orangerothen Niederschlag, der sich im überschüssigen Ammonsulfhydrat leicht auflöst.

Zink oder Eisenblech fällt das Antimon als ein metallisches schwarzes Pulver, welches, vor dem Löthrohr auf Kohle geschmolzen, das Antimon an seinen charakteristischen physikalischen Merkmalen leicht erkennen und vom Zinn, dem es in seinen Reaktionen ähnlich ist, unterscheiden läßt.

Bestimmung des Antimons; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1014. Weder das Antimonoxyd, Sb^2O^3, noch die Antimonsäure, Sb^2O^5, sind Verbindungen die sich eignen, um das Antimon in dieser Form zu wägen und zu berechnen, weil beide sich nicht ohne Verlust mit Sicherheit rein abscheiden

lassen. Man kann aber das Antimon aus seiner klaren verdünnten mit Salzsäure oder, wenn dies sonst zuläßig ist, mit Weinsäure angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoffgas fällen; die mit dem Gase völlig gesättigte Lösung läßt man einige Stunden lang an einem mäßig warmen Orte unvollkommen verschlossen stehen, bis der größte Ueberschuß von Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt, wohl ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Filter und Niederschlag werden nun zusammen gewogen; letzterer möglichst vollständig vom Filter abgelöst und in ein Kölbchen gebracht. Die geringere Menge des Niederschlages, welche sich vom Filter nicht trennen läßt, bestimmt man, indem man das Filter verbrennt und den an der Luft geglühten Rückstand, nach Abzug der Filterasche, als antimonsaures Antimonoxyd in Rechnung bringt. Den Niederschlag im Kölbchen übergießt man mit zuvor erhitztem Königswasser; der Schwefel wird dadurch als Schwefelsäure, das Antimon als Antimonchlorür gelöst; die Oxydation des Schwefels kann man durch Zusatz von chlorsaurem Kali in kleinen Portionen beschleunigen. Wenn alles gelöst ist, so fällt man die gehörig verdünnte Auflösung mit Chlorbaryum, dessen Lösung man vorher mit etwas Weinsäure versetzt hat, um die Fällung von Antimonoxychlorür zu verhindern. Aus dem Gewichte des gefällten schwefelsauren Baryt, der nach vollständigem Auswaschen geglüht ist, findet man die Menge von Schwefel, welche in dem früher gefällten Schwefelantimon enthalten war, und folglich aus der Differenz die Menge des metallischen Antimons.

Man kann das Schwefelantimon auch in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzen, wobei der Schwefel des Schwefelantimons als Schwefelwasserstoffgas und der mit dem Schwefelantimon niedergefallene freie Schwefel in Dampfform entweicht. Hiezu bedient man sich am besten eines Porzellantiegels, dessen Deckel mit einem Loche versehn ist, um ein Rohr durchzulassen und Wasserstoffgas auf den Boden des Tiegels zu leiten. Man erhöht dann allmählig die Temperatur, und setzt die Operation fort, bis sich das Gewicht des Tiegels nicht mehr ändert.

Keines Falls darf man das Antimon als Schwefelantimon bestimmen, weil man nie gewiß ist, wieviel freier Schwefel beigemengt ist.

§ 1015 Die Trennung des Antimons von den bisher betrachteten Metallen gründet sich theils auf die Unauflöslichkeit der Antimonsäure in Salpetersäure, theils auf die Fällung seiner sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas, theils auf die Löslichkeit des Schwefelantimons in Schwefelkalium oder Ammoniumsulfhydrat. Da jedoch die Antimonsäure in Salpetersäure nicht ganz unlöslich ist, so ist man genöthigt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas auf Antimon zu prüfen.

Von den Alkalien, den alkalischen und den eigentlichen Erden trennt man das Antimon dadurch, daß man durch die mit Chlorwasserstoff angesäuerte Lösung Schwefelwasserstoffgas leitet; wenn das Antimon fast völlig gefällt ist, so verdünnt man die Lösung stark mit Wasser, weil sich das Schwefelantimon in der Salzsäure etwas auflöst und fährt fort mit Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas. Wenn das gefällte Schwefelantimon abfiltrirt ist, so bestimmt man in der Lösung die übrigen Substanzen auf gewöhnliche Weise.

Von Mangan, Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel und Zink trennt man das Antimon ebenfalls durch Fällung der mit Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung mittelst Schwefelwasserstoffgas. Oft sucht man die Fällung von Antimonchlorür durch Zusatz von Weinsäure zu hindern; aber in diesem Fall können nachher die übrigen Metalloxyde nicht durch Alkalien gefällt werden. Man übersättigt dann ihre Lösung mit Ammoniak und fällt die Metalle mit Ammoniumsulfhydrat.

Von Cadmium, Blei und Wismuth trennt man das Antimon dadurch, daß man die saure Lösung zuerst mit Ammoniak übersättigt und dann überschüssiges Ammonsulfhydrat zusetzt, worin man vorher etwas Schwefel aufgelöst hat. Man läßt das Ganze unvollständig verschlossen einige Stunden bei 50—60° digeriren. Das Antimon löst sich als Schwefelantimon wieder auf; die übrigen Metalle werden als Schwefelmetalle gefällt. Wenn dann die abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, so fällt Schwefelantimon gemengt mit freiem Schwefel nieder.

Vom Zinn trennte man das Antimon bisher auf die Weise, daß man beide Metalle in Königswasser löste und sie zusammen durch ein Zinkblech fällte. Man wog beide Metalle, löste sie wieder in Königswasser bei Ueberschuß von Chlorwasserstoff und tauchte in die gehörig verdünnte Lösung ein Zinnblech. Das Antimon wird dann allein gefällt; vollständig erfolgt dessen Fällung aber nur bei gelinder Wärme und einem schwachen Ueberschuß an Chlorwasserstoff. Genauer ist aber folgendes Verfahren: Man oxydirt die Metalle mit starker Salpetersäure, schmilzt die trocknen Oxyde mit überschüssigem Natronhydrat im Silbertiegel zusammen und behandelt mit warmem Wasser. Die völlig klare und ganz erkaltete Lösung wird filtrirt und das antimonsaure Natron durch nicht zu lange fortgesetztes Decantiren ausgewaschen. Ein kleiner Zusatz von kohlensaurem Natron befördert die Klärung des Waschwassers, was aber jedesmal erst nach völligem Erkalten abgegossen wird. So wird alles Zinn als zinnsaures Natron in die Lösung gebracht, das Antimon bleibt als antimonsaures Natron zurück. Man löst es in Chlorwasserstoffsäure mit Weinsäure gemischt und fällt die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas. Das Zinn kann aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, und das niedergeschlagene Schwefelzinn durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt werden.

Entdeckung des Antimons bei Vergiftungen.

§ 1016. Die Antimonverbindungen wirken giftig im menschlichen Körper. Um eine Antimonverbindung, vorzüglich den Brechweinstein, im Körper oder in einer Speise u. s. w. nachzuweisen, verdünnt man die verdächtige Masse mit Wasser, fügt etwas reine Chlorwasserstoffsäure zu und erhitzt das Ganze zum Sieden; dann setzt man auf 100 Th. der behandelten Masse etwa 20 Th. chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu. Die Flüssigkeit wird filtrirt und durch Abdampfen concentrirt, worauf man sie in den Marsh'schen Apparat (Fig 248) bringt. Wenn Antimon zugegen ist, so entsteht im Rohr fg ein spiegelnder Ring von metallischem Antimon, an dem sich leicht alle charak-

teristischen Reaktionen des Antimons nachweisen lassen. Man kann auch ein Zinnblech in die filtrirte Lösung tauchen, nachdem sie gehörig concentrirt ist. Das Antimon setzt sich auf dem Zinn ab. Man löst das Zinn sammt dem schwarzen Niederschlage, der sich etwa vom Zinn abgelöst hat, in Königswasser, verdampft die Lösung mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure und nimmt den Rückstand wieder auf in verdünnter Säure. Diese neue Lösung bringt man in den Marsh'schen Apparat.

Antimon-Legirungen.

§ 1017. Antimon verbindet sich mit den meisten Metallen; von technischer Wichtigkeit ist nur die Legirung des Antimons mit Blei, die zu den Typen der Buchdrucker dient, und die mit Zinn, woraus verschiedene Geräthe verfertigt werden.

Antimon verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium; diese Legirungen zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und explodiren oft heftig, wenn sie mit wenig Wasser benetzt oder an die feuchte Luft gebracht werden. Man erhält Antimonkalium, wenn man ein Gemenge von 6 Th. Brechweinstein und 1 Th. Salpeter oder gleiche Theile metallisches Antimon und schwarzen Fluß einige Stunden lang in einem irdenen Tiegel schmilzt. Der Metallkuchen am Boden des Tiegels zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Man erhält diese Legirung in sehr fein zertheiltem Zustande, so daß sie explodirt, sobald man sie mit einem Tropfen Wasser benetzt, wenn man in einem irdenen Tiegel 3 Stunden lang 100 Th. Brechweinstein mit 3 Th. Kienruß glüht. Man läßt den Tiegel unter einer trocknen Glasglocke erkalten und öffnet ihn erst, wenn er völlig erkaltet ist. Da die Masse aber oft von selbst explodirt und gefährliche Brandwunden verursachen kann, so muß man sie mit der größten Vorsicht handhaben.

Schmilzt man 30 Th. Eisenfeile und 70 Th. metallisches Antimon bei starker Weißglühhitze, so erhält man eine sehr harte Legirung, die am Stahle Funken giebt. Es ist das sogenannte Reaumur'sche Metall.

Der Antimon-Hüttenproceß.

§ 1018. Das Schwefelantimon wird durch einfaches Ausschmelzen von der Gangart getrennt. Das Erz wird nämlich in große Tiegel P (Fig. 535) gethan, die in zwei Reihen im Ofen aufgestellt sind. Diese Tiegel sind am Boden durchlöchert, das Loch im Boden des Tiegels steht gerade über einer Oeffnung in der Bank, worauf die Tiegel stehen. Unter diesen Tiegeln und in besonderen Räumen D des Ofens, stehen irdene Töpfe Q, worin sich das Antimon sammelt. Auf dem Rost G wird mit Fichtenholz geheizt. Bisweilen schmilzt man das Erz auch wohl über einem Flammofen aus, das geschmolzene Schwefelantimon fließt in einer Vertiefung in der Sohle zusammen, von wo es dann nach außen in eiserne Schüsseln abgelassen wird.

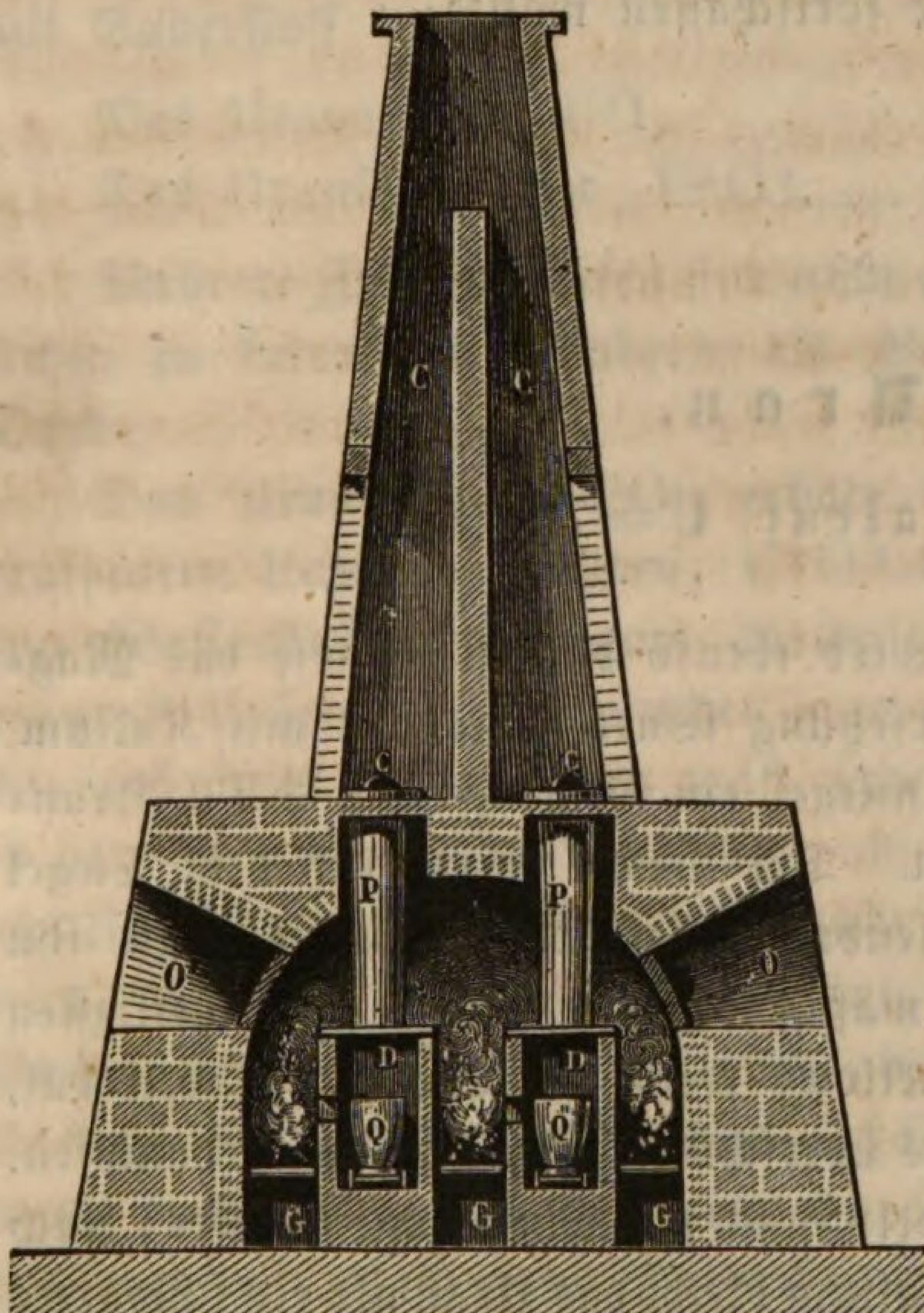


Fig. 535.

Das Schwefelantimon wird dann in Flammöfen geröstet, wo es sich in Antimonoxysulfür oder Antimonglas (vitrum antimonii) verwandelt. Diese geröstete und gemahlene Masse wird mit 20 % Kohle gemengt, die man stark mit einer Lösung von kohlensaurem Natron getränkt hat. Man glüht dies Gemenge in Tiegeln; das Antimonoxyd wird zu Metall reducirt; ein Theil Schwefelantimon wird vom kohlensauren Natron zersetzt, wodurch auch noch eine Portion Metall reducirt wird. Am Boden des Tiegels findet sich ein Kuchen von Antimon, regulus an–

timonii, der mit alkalischer Schlacke überzogen ist, worin Schwefelantimon und Antimonoxyd enthalten ist; sie kann zur Darstellung von Kermes dienen.

Man kann das Antimon aus dem Schwefelmetall auch durch Eisen reduciren; indessen wird das Antimon dann sehr eisenhaltig und von schlechterer Qualität. Um das Eisen dann abzuscheiden, müßte man das Antimon rösten, indessen müßte man hierbei auch viel Antimon oxydiren, wenn man das Eisen vollständig auf diese Weise fortschaffen wollte.

Uran.

Aequivalent: U = 750,0.

§ 1019. Das Uran wird ebenso dargestellt wie das Magnesium, nämlich durch Zersetzung seines Chlorürs mit Kalium. Man bringt in einen Platintiegel ein Gemenge von 2 Th. Uranchlorür mit 1 Th. Kalium. Der Deckel wird auf dem Tiegel durch Umwickeln mit Eisendraht befestigt, worauf man ihn über der Weingeistlampe mäßig erhitzt. Unter dem heftigsten Erglühen erfolgt die Reduction; wenn sie Statt gefunden hat, erhitzt man stärker, um das überschüssige Kalium zu verdampfen. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser; nach dem Auswaschen des Chlorkalium bleibt das Uran als ein schwarzes Pulver zurück. Oft findet sich auch Uran in kleinen Plättchen von Silberglanz an den Tiegelwänden; es zeigt dann etwas Geschmeidigkeit.

Das Uran ist sehr leicht verbrennlich; wird es an der Luft über 200° erhitzt, so entzündet es sich; es verbrennt mit starkem Glanze und verwandelt sich in dunkelgrünes Oxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es an der Luft unveränderlich, in der Kälte zersetzt es das Wasser nicht. In verdünnten Säuren löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas und bildet

eine grüne Lösung. Mit Chlor verbindet es sich unter bedeutender Entwickelung von Licht und Wärme, wobei sich ein flüchtiges grünes Chlorür bildet. Schon bei schwachem Erhitzen verbindet es sich mit Schwefel.

Verbindungen des Urans mit Sauerstoff.

§ 1020. Man kennt bis jetzt zwei Verbindungen des Urans mit Sauerstoff:

Das Uranoxydul, UO,

Das Uransesquioxyd, U^2O^3.

Mehrere Zwischenstufen sind nicht als besondere Oxydationsstufen zu betrachten, sondern als Verbindungen jener beiden Oxyde.

Das Uranoxydul, UO, erhält man durch Erhitzen des oxalsauren Uransesquioxydes, $U^2O^3.C^2O^3$, in einem Strome von Wasserstoffgas bis zum Rothglühen. Es bleibt als ein braunes Pulver zurück, welches man in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas aufbewahren muß, indem man das Rohr, worin es bereitet wurde, vor der Lampe abschmilzt. Dies Oxydul ist nämlich sehr pyrophorisch; es erglüht schwach an der Luft und verwandelt sich in ein schwarzes Pulver, welches ein mittleres Oxyd, U^4O^5, ist, wahrscheinlich aber eine Verbindung $2UO.U^2O^3$. In dichterem Zustande erhält man das Uranoxydul, wenn man Kalium-Uranchlorür durch Glühen in Wasserstoffgas zersetzt. Nach dem Auswaschen des Chlorkaliums bleibt Uranoxydul in krystallinischen Flittern zurück, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht ändern.

Uranoxydulhydrat erhält man durch Fällung der grünen Lösung des Uranchlorürs, UCl, mit Ammoniak: es bildet sich ein flockiger, röthlichbrauner Niederschlag, der in Säuren leicht löslich ist.

Wenn das Uranoxydul an der Luft zum Dunkelrothglühen erhitzt wird, so verwandelt es sich in ein dunkel olivengrünliches Pulver, von sammetartigem Aussehn. Seine Zusammensetzung

entspricht der Formel U^3O^4, wahrscheinlich ist es aber $UO. U^2O^3$. Durch stärkeres Erhitzen verwandelt sich dies Oxyd, U^3O^4, in das schwarze Oxyd, $2UO. U^2O^3$. Säuren lösen es auf und geben ein Gemenge von Oxydulsalz und Sesquioxydsalz. Lange Zeit wurde das Uranoxydul für metallisches Uran gehalten.

Uransesquioxyd, U^2O^3, ist die Basis der gelben Uransalze. Das reine Oxyd ist noch nicht abgeschieden. Wenn man salpetersaures Uransesquioxyd bei mäßiger Hitze zersetzt, so entsteht zuerst eine basische orangenfarbne Verbindung; sucht man diese durch Glühen von Säuren zu befreien, so verliert das Uran von Zeit zu Zeit Sauerstoff. Der gelbe Niederschlag, der durch Kali oder Ammoniak in den Lösungen der Uransesquioxydsalze gefällt wird, ist eine Verbindung des Alkali mit Uransesquioxyd, ein wahres uransaures Salz. Das Hydrat des Uransesquioxydes erhält man folgender Maßen: Man stellt eine Auflösung von oxalsaurem Uransesquioxyd in das direkte Sonnenlicht; es entwickelt sich Kohlensänre und Kohlenoxydgas, und ein flockiger violettbrauner Niederschlag bildet sich, der an der Luft unter Absorption von Sauerstoff in Sesquioxydhydrat übergeht.

Uranoxydulsalze.

§ 1021. Nur wenige Salze des Oxyduls sind bis jetzt bekannt. Ihre Lösungen werden von Kali und Ammoniak gelatinös braunschwarz gefällt. An der Luft wird dieser Niederschlag gelb; indem er sich dabei in Uransesquioxyd verwandelt und zugleich mit dem Alkali verbindet. Schwefelwasserstoff fällt die Oxdulsalze nicht; Ammoniumsulfhydrat giebt damit einen schwarzen Niederschlag. Die grünen Oxydulsalze werden durch Oxydationsmittel leicht in gelbe Oxydsalze verwandelt. Salpetersäure und Chlor üben diese Wirkung schon in der Kälte.

Um schwefelsaures Uranoxydul darzustellen, gießt man Schwefelsäure in eine concentrirte Lösung von Uranchlorür und erhitzt, um die Chlorwasserstoffsäure auszutreiben. Den Rückstand nimmt man wieder in Wasser auf, und bringt die

Lösung zur Krystallisation. Das Salz entspricht der Formel: $UO.SO^3+4HO$.

Oxalsaures Uranoxydul wird aus Uranchlorür als grünlichweißer, in kochendem Wasser unlöslicher, Niederschlag von Oxalsäure gefällt; seine Formel ist: $UO.C^2O^3+3HO$.

Uransesquioxydsalze.

§ 1022. Uransesquioxyd, U^2O^3, bildet zahlreiche Salze; sie bieten in ihrer Zusammensetzung eine Eigenthümlichkeit dar, wodurch sie sich von den übrigen Sesquioxyden unterscheiden. Wir haben früher gesehn, daß in allen neutralen Salzen einer und derselben Säure das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basis in allen Fällen dasselbe bleibt. Für die schwefelsauren Salze ist dies Verhältniß 3: 1, folglich ist die Formel der neutralen schwefelsauren Monoxyde: $RO.SO^3$; für die neutralen schwefelsauren Sesquioxyde: $S^2O^3.3SO^3$. Bei neutralen salpetersauren Salzen ist dies Verhältniß: 5: 1; folglich ist die Formel der neutralen salpetersauren Monoxyde $RO.NO^5$ und der neutralen salpetersauren Sesquioxyde: $R^2O^3.3NO^5$. Läßt man aber schwefelsaures oder salpetersaures Uransesquioxyd aus Lösungen krystallisiren, die einen beliebig großen Ueberschuß von der Säure des Salzes enthalten, so entspricht die Zusammensetzung der erhaltenen Salze doch stets den Formeln: $U^2O^3.SO^3$ und $U^2O^3.NO^5$. Diese Salze müßte man nach dem obigen allgemeinen Gesetze als dreibasische betrachten; es ist aber sehr auffallend, wenn aus einer sehr stark sauren Lösung ein basisches Salz krystallisirt. Durch diese Anomalie bewogen, haben einige Chemiker das Uranoxyd als das Monoxyd eines sauerstoffhaltigen Radicals betrachtet; sie nennen dies Radical (2UO) Uranyl; es hat mit dem Uranoxydul gleiche relative Zusammensetzung, aber sein Aequivalent (2UO) ist doppelt so groß als das des Uranoxyduls. Nach ihrer Ansicht ist dann das Uransesquioxyd, U^2O^3, als Uranyloxydul (oder Uranylmonoxyd), (2UO) O, zu betrachten; die obigen, aus den stark sauren Lösungen krystallisirenden, Salze stellen sich

dann allerdings nicht als dreibasische, sondern als neutrale Salze dar: (2UO) O. SO^3 und (2UO) O. NO^5. Für diese Ansicht sprechen noch einige andere Uranverbindungen.

Die Auflösungen der Uransesquioxydsalze (oder Uranyloxydulsalze) sind schön gelb gefärbt; mit Alkalien geben sie gelbe Niederschläge, in denen die starke alkalische Basis mit dem Uransesquioxyde, wie mit einer Säure, zu einem uransauren Salze verbunden ist. Kohlensaures Kali und Ammoniak geben körnige gelbe Niederschläge, welche kohlensaure Doppelsalze sind, die sich im Ueberschuß des Reagens wieder auflösen. Schwefelwasserstoff giebt in den sauren Lösungen der Uransesquioxydsalze keinen Niederschlag; Ammoniumsulfhydrat giebt darin einen gelbbrauuen Niederschlag. Kaliumeisencyanür fällt sie braunroth.

Salpetersaures Uransesquioxyd ist das wichtigste Uransalz. Es wird direkt aus dem Uranmineral dargestellt. Die wichtigsten uranhaltigen Mineralien sind die Pechblende und der Uranit. Die Pechblende besteht hauptsächlich aus dem Uranoxyd UO. U^2O^3; sie bildet derbe, schwarze Massen von glänzendem Bruche, dessen pechähnliches Ansehn Veranlassung zum Namen Pechblende gab. Sie findet sich hauptsächlich in Böhmen. Der Uranit ist ein phosphorsaures Doppelsalz von Uransesquioxyd und Kalk, (CaO, $2U^2O^3$). PO^5+8HO. Es bildet gelbe Blätter, die im reflektirten Lichte grün erscheinen; seine Hauptlagerstätte ist bei Autun in Burgund.

Gewöhnlich bedient man sich der böhmischen Pechblende zur Darstellung der Uranverbindungen. Sie wird fein gepulvert und durch Schlämmen von den beigemengten erdigen leichteren Unreinigkeiten getrennt. Sie wird in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Es bleibt hierbei ein ziegelrother Rückstand, der aus schwefelsaurem Bleioxyd, Eisensesquioxyd und etwas arseniger Säure besteht.

Die gelbgrüne Lösung liefert nach gehöriger Concentration eine reichliche verwachsene Krystallmasse von salpetersaurem Uranoxyd. Man läßt die syrupdicke Lösung abfließen und krystallisirt die wohl abgetropften Krystalle noch einmal aus

heißem Wasser um. Die unreine Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas gefällt um Kupfer, Blei und Arsenik abzuscheiden; man verdunstet wieder zur Trockne und nimmt den Rückstand in kaltem Wasser auf. Dabei bleibt ein eisenhaltiger Rückstand; die Lösung liefert nach dem Abdampfen wieder krystallisirtes salpetersaures Uransesquioxyd.

Um das salpetersaure Uransesquioxyd vollständig zu reinigen, löst man es in Aether, der es beim Verdunsten rein zurückläßt; es wird nun wieder aus Wasser krystallisirt.

Das krystallisirte salpetersaure Uransesquioxyd ist schön gelb, und wie fast alle Uransesquioxyd-Verbindungen erscheint es im reflectirten Lichte grün. Seine Formel ist $U^2O^3.NO^5+6HO$ oder $(2UO).O.NO^5+6HO$. Es schmilzt in der Wärme in seinem Krystallwasser; dieses entweicht dann fast vollständig und es giebt beim Erkalten eine krystallinische Masse Dieses Salz dient zur Darstellung aller anderen Uranverbindungen; nach dem Glühen bleibt nur Oxyd zurück.

Schwefelsaures Uransesquioxyd erhält man durch Zersetzung des salpetersauren Salzes mittelst Schwefelsäure. Es bildet mehrere krystallisirbare schwefelsaure Doppelsalze z. B. $U^2O^3.SO^3+KO.SO^3+2HO$.

Oxalsaures Uransesquioxyd ist in Wasser nur wenig löslich; es wird durch Oxalsäure aus salpetersaurem Uransesquioxyde gefällt. Die Formel des Salzes ist $U^2O^3.C^2O^3+3HO$ oder $(2UO)O.C^2O^3+3HO$.

Das Uransesquioxyd ertheilt den Gasflüssen eine hellgelbe Farbe, die sehr schön ins Grüne spielt. Man benutzt es jetzt zum Färben von Krystallglas.

Verbindungen des Urans mit Chlor.

§ 1023. Man kennt zwei Verbindungen des Urans mit Chlor:

Das Uranchlorür, UCl, wird erhalten, wenn man ein Gemenge von Uran mit Kohle in Chlorgas roth glüht. Man füllt ein schwer schmelzbares Glasrohr mit dem Gemenge an

und läßt das trockne Chlorgas am leeren Ende des Rohrs eintreten. Die entstehenden rothen Dämpfe von Uranchlorür verdichten sich im kälteren Theile des Rohrs zu stark glänzenden, dunkelgrünen, fast schwarzen Oktaedern. Es zieht sehr begierig Wasser an und giebt eine dunkelgrüne Lösung.

Wird das Uranchlorür in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so verliert es einen Theil seines Chlors und verwandelt sich in einen dunkelbraunen Körper; der wenig flüchtig ist, und seiner Zusammensetzung nach der Formel U^4Cl^3 entspricht. Dies Chorür löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe, die aber rasch unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Grün übergeht.

Uranoxychlorür oder Uranylchlorür.

§ 1024. Uranoxydul in einem Strome von Chlorgas erhitzt giebt eine gelbe, leicht schmelzbare, aber wenig flüchtige krystallinische Verbindurg, deren Formel U^2O^2Cl ist; es läßt sich als das Chlorür des Uranyls betrachten $(2UO)Cl$. Wird dies mit Kalium erhitzt, so verliert es nur sein Chlor, während Uranoxydul oder Uranyl zurückbleibt. Jene Verbindung löst sich im Wasser mit gelber Farbe; mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet es krystallisirbare Verbindungen, entsprechend den Formeln:

$$(2UO)Cl + KCl + 2HO \text{ und } (2UO)Cl + KNH^4Cl + 2HO.$$

Bestimmung des Urans; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1025. Das Uran wird als Uranoxydul bestimmt, indem man die höheren Oxyde mittelst Wasserstoffgas bei Rothglühhitze zu Oxydul reducirt. Bisweilen bestimmt man es auch in Form des schwarzen Oxydes $2UO.U^2O^3$; in diesem Falle röstet man nur die Oxyde an der Luft und glüht sie nachher bei starker Rothglühhitze. Gewöhnlich fällt man das Uransesquioxyd mit Ammoniak, wodurch gelbes uransaures Ammoniak

gefällt wird. Da es leicht durch's Filter geht, so setzt man der Lösung etwas Salmiak zu.

Die Trennung des Urans von den Alkalien geschieht durch Ammoniak, vom Baryt mittelst Schwefelsäure; vom Kalk und Strontian durch Verdunsten der Lösung mit Schwefelsäure und Wiederaufnahme des Rückstandes in Alkohol, welcher nur das Uransalz auflöst. Um Uran und Eisen zu trennen, muß dieses als Sesquioxyd in der Lösung enthalten sein; man fällt mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak das Eisenoxyd, während das Uran gelöst bleibt. Auf demselben Wege kann man das Uran von Thonerde und Chromoxyd trennen.

Von der Magnesia und den Oxyden von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel scheidet man das Uran durch doppelt kohlensaures Kali. Man versetzt die saure Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensauren Kali, dabei bildet sich ein lösliches kohlensaures Doppelsalz von Uransesquioxyd und Kali, während die anderen Metalle als kohlensaure Salze gefällt werden.

Vom Cadmium, Zinn, Blei, Wismuth und Antimon scheidet man das Uran leicht durch Schwefelwasserstoff, welcher jene Metalle fällt, das Uran aber nicht.

Wolfram.

Aequivalent: W = 1188,4.

§ 1026. Das Wolfram, von einigen Chemikern Scheelium, früher auch Tungsteinmetall genannt, erhält man durch Reduction der Wolframsäure in einem Porcellanrohr bei starker Rothglühhitze mittelst Wasserstoffgas. Das Metall bleibt dann als dunkelgraues Pulver zurück. In dichterer Form bekommt man es, wenn man Wolframsäure in einem Kohlentiegel einem kräftigen Gebläsefeuer aussetzt. Man erhält dann eine gesinterte

aber nicht geflossene Masse; unter der Feile nimmt es Metallglanz an. Seine Dichtigkeit ist sehr beträchtlich, nämlich 17,5. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich an der Luft nicht; bei Rothglühhitze verbrennt es zu Wolframsäure. Chlorwasserstoffsäure ist von keiner bedeutenden Wirkung auf das Wolfram; Salpetersäure greift es heftig an und verwandelt es in Wolframsäure; heiße concentrirte Schwefelsäure wirkt ebenso.

Verbindungen des Wolframs mit Sauerstoff.

§ 1027. Wolfram bildet mit Sauerstoff zwei bestimmte Oxydationsstufen: ein Bioxyd WO^2 und eine Säure WO^3.

Die Wolframsäure (Scheelsäure, Tungsteinsäure) ist die wichtigste von allen Wolframverbindungen; sie dient zur Darstellung der übrigen. Sie kommt in der Natur mit Eisen- und Mangan-Oxydul zu einem Doppelsalz verbunden vor, welches Wolfram genannt wird. Die allgemeine Formel dieses Minerals ist $(FeO, MnO). WO^3$; es enthält bald mehr Eisenoxydul, bald mehr Manganoxydul; die bisher analysirten Varietäten von verschiedenen Fundorten reihen sich in zwei Formeln:

$$2(FeO.WO^3)+3(MnO.WO^3) \text{ oder } 4(FeO.WO^3)+(MnO.WO^3).$$

Es findet sich in bräunlich schwarzen Krystallen im Urgebirge und begleitet oft das Zinnoxyd. Es findet sich an vielen Orten, vorzüglich bei Limoges. Um daraus die Wolframsäure darzustellen, löst man ihn feingepulvert in Königswasser auf; Eisen und Mangan werden als Chlormetalle aufgelöst, und Wolframsäure bleibt unlöslich zurück. Sie wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit Ammoniak übergossen; wolframsaures Ammoniak löst sich auf und die Gangart bleibt ungelöst zurück. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt das wolframsaure Ammoniak in kleinen Prismen. Durch Erhitzen an der Luft erhält man daraus reine Wolframsäure.

So erhalten stellt die Wolframsäure ein hellgelbes in Wasser und Säuren unlösliches Pulver dar; was sich in Kali

und Ammoniak leicht löst, wenn es nicht vorher bis zum Glühen erhitzt wurde.

Wenn man Wolframsäure bei mäßiger Hitze in Wasserstoffgas erhitzt, so bleibt ein braunes Pulver, Wolframbioxyd, WO^2, zurück. Um dies zu erhalten, schmilzt man am besten 1 Th. Wolfram mit 2 Th. kohlensaurem Kali im Platintiegel; man nimmt die Masse in Wasser auf und verdampft die filtrirte Flüssigkeit, welche wolframsaures Kali gelöst enthält, mit 1½ Th. Salmiak zur Trockne. Der Rückstand wird zum Rothglühen erhitzt, nachher ausgewaschen, wobei das Wolframbioxyd als ein schwarzes Pulver zurückbleibt. Beim Erhitzen an der Luft geht dies Oxyd leicht in Wolframsäure über. Beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzt es das Wasser und verwandelt sich in Wolframsäure.

Wolframbioxyd giebt mit Natron eine Verbindung $NaO . 2WO^2$. Man erhält dieselbe durch Erhitzen des sauren wolframsauren Natrons im Wasserstoffgase. Zu ihrer Reinigung zieht man sie erst mit Chlorwasserstoffsäure, dann mit Kalilauge aus, um die überschüssige Wolframsäure zu entfernen. Sie bildet kleine schön goldgelbe würfelförmige Krystalle.

Wird die Wolframsäure theilweise reducirt, so erhält man ein blaues Oxyd, welches als eine Verbindung der Säure mit dem Bioxyde betrachtet wird, $WO^2 . WO^3$. Man erhält es durch Zersetzung des wolframsauren Ammoniaks in einem verschlossenen Glasrohr, oder indem man ein Zinkblech in eine mit Chlorwasserstoff versetzte Lösung von Wolframsäure taucht.

Wolframsaure Salze.

§ 1028. Man hat das Wolframbioxyd bisher nicht mit Säuren zu Salzen vereinigen können; dagegen kennt man die Salze der Wolframsäure mit allen starken Basen. Das wolframsaure Kali, so wie Natron und Ammoniak, sind in Wasser löslich; die Salze mit andern Basen sind dagegen unlöslich. Man erkennt diese Salze leicht an dem Rückstande von Wolframsäure, den man erhält, wenn man sie mit einer passenden Säure

zersetzt; soll die Zersetzung aber vollständig erfolgen, so muß man das Salz oft mit concentrirter Säure sieden lassen. Schweflige Säure zersetzt die wolframsauren Salze nicht. Auch Schwefelwasserstoff und Ammonsulfhydrat geben damit keinen Niederschlag.

Die Formel der wolframsauren Alkalien, wenn man sie aus der Lösung der Wolframsäure in dem Alkali krystallisirt, sind:

$$KO.WO^3 + 5HO,\ NaO.WO^3 + 2HO,\ NH^4O.WO^3.$$

Die Wolframsäure scheint in mehreren Modificationen zu existiren, die verschiedene Sättigungscapacität besitzen.

Verbindungen des Wolframs mit Schwefel.

§ 1029. Die nicht geglühte Wolframsäure löst sich leicht auf in den alkalischen Sulfhydraten und bildet damit Schwefelsalze, Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulfowolframiat; fällt man eine solche Lösung mit einer Säure, so fällt Wolframsulfid, WS^3, als ein brauner Niederschlag.

Beim Erhitzen verliert jenes Sulfid Schwefel und Wolframbisulfuret, WS^2, bleibt als schwarzes Pulver zurück. Denselben Körper erhält man bei der Destillation von 1 Th. Wolframsäure mit 5—6 Th. Schwefelquecksilber.

Verbindungen des Wolframs mit Chlor.

§ 1030. Metallisches Wolfram verbindet sich direkt mit Chlor unter Feuererscheinung. Läßt man über Wolfram in einem erhitzten Glasrohr Chlorgas streichen, so legen sich an die kalten Stellen der Glaswand kleine dunkelrothe Krystallnadeln von Wolframbichlorür an. Dieses Chlorür ist sehr leicht schmelzbar und flüchtig. Es zersetzt sich in Berührung mit Wasser in Wolframbioxyd und freie Chlorwasserstoffsäure.

Wird Wolframsulfid, WS^3, in Chlorgas erhitzt, so subliminiren kleine rothe Krystalle von Wolframtrichlorid, WCl^3. Dies Chlorür zersetzt sich mit Wasser in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Leitet man Chlorgas über Wolframsäure, so sublimirt eine Verbindung WO^2Cl in kleinen gelben Nadeln, sie ist der Chlorochromsäure, CrO^2Cl, (§ 884) analog zusammengesetzt.

Bestimmung des Wolframs; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1031. Man bestimmt dies Metall als Wolframsäure.

Um das Wolfram von anderen Metallen zu scheiden, benutzt man entweder die Unlöslichkeit der Wolframsäure in Wasser und Säuren oder deren Löslichkeit in alkalischen Sulfhydraten.

Die Unlöslichkeit der Wolframsäure in verdünnten Säuren gestattet ihre Scheidung von den Alkalien, den alkalischen Erden, von Mangan, Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber.

Die Löslichkeit der Wolframsäure in Ammoniak bietet ein Mittel zur Trennung derselben von Eisen, Chrom, Zinn, Wismuth u. s. w.

Die Löslichkeit der Wolframsäure in den alkalischen Sulfhydraten giebt ein Verfahren, um sie von Eisen, Zink, Mangan, Kupfer, Blei und andern Metallen zu trennen, deren Sulfurete in jenen Sulfhydraten unlöslich sind.

Molybdän.

Aequivalent: $Mo = 598{,}5$.

§ 1032. Das Molybdän wird erhalten, wenn man irgend ein Oxyd dieses Metalles in einem Porzellanrohr im Wasserstoffgase glüht. Es bleibt dabei als ein graues Pulver zurück, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. In dichterem Zustande erhält man es durch Reduktion des Oxydes im Kohlentiegel bei starkem Gebläsefeuer. Steigert man die Tem-

peratur dabei möglichst hoch, so erhält man bisweilen kleine geschmolzene Massen, die mattem Silber ähnlich sehen. Seine Dichtigkeit ist dann 8,62. Das Molybdän ist leicht oxydirbar. Das durch Wasserstoff reducirte Metall verwandelt sich an der Luft mit der Zeit in braunes pulveriges Oxyd. Wird es aber an der Luft erhitzt, so erglüht es und verbrennt zu Molybdänsäure. Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken nicht auf das Molybdän; Salpetersäure greift es aber heftig an und verwandelt es in Molybdänsäure.

Verbindungen des Molybdäns mit Sauerstoff.

§ 1033. Molybdän bildet mit Sauerstoff drei Verbindungen: Molybdänoxydul MoO, Molybdänbioxyd MoO^2 und Molybdänsäure MoO^3; die beiden ersten Oxyde können sich mit Säuren zu Salzen verbinden.

Molybdänsäure, MoO^3, ist die wichtigste Molybdänverbindung und dient zur Darstellung aller übrigen. Man gewinnt sie aus dem natürlich vorkommenden Schwefelmolybdän, MoS^2. Dies Mineral, welches graue metallglänzende graphitähnliche Blätter bildet, und auf Papier wie der Graphit einen grauen, aber auf Porzellan einen grünlichen Strich giebt, findet sich im Granit, wo es häufig Zinnerze begleitet. Seine hauptsächlichen Lagerstätten sind Böhmen und Schweden. Man behandelt es mit Königswasser, wodurch der Schwefel in Schwefelsäure und das Molybdän in Molybdänsäure übergeht. Man verdampft zur Trockne und übergießt den Rückstand mit Ammoniak, wodurch die Molybdänsäure gelöst wird. Durch Verdunsten der Lösung erhält man das molybdänsaure Ammoniak krystallisirt. Dieses zersetzt man entweder durch Erhitzen des Salzes an der Luft oder durch Fällung der Säure aus der Lösung mittelst Chlorwasserstoffsäure.

Die Molybdänsäure ist ein weißes Pulver, welches bei starker Rothglühhitze in weißen Krystallflittern sublimirt. Diese Sublimation geht aber nur in einem Gasstrome gut von Statten. Die durch Säuren gefällte Molybdänsäure ist in

Wasser nur wenig löslich; dagegen löst sich die geglühte vollständig in Wasser. In Säuren ist sie beträchtlich löslich.

Molybdänoxydul wird erhalten, wenn man die Lösung eines molybdänsauren Alkalis mit Chlorwasserstoff versetzt, bis die anfangs gefällte Säure wieder gelöst ist und nun ein Zinkblech in die Flüssigkeit taucht. Die Lösung färbt sich anfangs blau, dann braunroth und endlich schwarz, sie enthält nun Chlorzink und Molybdänchlorür, MoCl; durch vorsichtige Fällung mit Ammoniak, bis sich die Flüssigkeit entfärbt hat, wird zuerst das Molybdänoxydul niedergeschlagen. Es muß rasch und möglichst geschützt vor Luftzutritt ausgewaschen werden, weil es sehr begierig Sauerstoff aufnimmt.

Molybdänbioxyd, MoO^2, erhält man durch Erhitzen des molybdänsauren Ammoniak bei abgehaltenem Luftzutritt oder durch Glühen von molybdänsaurem Natron mit Salmiak. Es ist ein krystallinisches röthlich braunes Pulver; sein Hydrat ist braunroth, ähnlich dem Eisenoxydhydrate.

In der obigen durch theilweise Reduction mit Zink erhaltenen blauen Lösung giebt Ammoniak einen blauen Niederschlag, der eine salzartige Verbindung von Molybdänsäure mit Molybdänoxyd ist.

Molybdänoxydsalze.

§ 1034. Die Lösungen der Salze des Oxyduls und des Bioxydes vom Molybdän bieten folgende Reaktionen dar:

Kali und Ammoniak erzeugen darin braune Niederschläge; kohlensaure Alkalien geben einen ebenso gefärbten Niederschlag, der sich im großen Ueberschuß von kohlensaurem Ammoniak wieder auflöst. Schwefelwasserstoff fällt sie mit der Zeit vollständig und giebt schwarzes Schwefelmolybdän. Derselbe Niederschlag wird von alkalischen Sulfhydraten hervorgebracht, er löst sich aber im Ueberschuß des Reagens wieder auf. Die Lösungen der Oxydulsalze werden dabei braun, fast schwarz gefärbt, die Salze des Sesquioxydes färben sich dabei dunkelroth.

Molybdänsaure Salze.

§ 1035. Die Molybdänsäure bildet zwei Reihen von Salzen: die neutralen, entsprechend der Formel $RO.MoO^3$, und die sauren Salze, $RO.2MoO^3$. Die neutralen Salze erhält man durch Auflösen der Molybdänsäure in überschüssigem Alkali; und die sauren Salze durch Kochen von überschüssiger Molybdänsäure mit reinem oder kohlensaurem Alkali; gewöhnlich krystallisirt das saure molybdänsaure Salz beim Erkalten.

Verbindungen des Molybdäns mit Chlor.

§ 1036. Metallisches Molybdän verbindet sich direkt mit Chlor, bei hoher Temperatur entweicht ein rother Dampf, der sich zu Krystallen verdichtet, die dem Jod sehr ähnlich sehen. Es ist ein Bichlorür, $MoCl^2$; in Wasser ist es sehr leicht löslich.

Das Monochlorür des Molybdäns, $MoCl$, kann man durch Auflösen des Oxyduls in Chlorwasserstoffsäure erhalten.

Wenn man Chlorgas über erhitztes Molybdänbioxyd leitet, so sublimirt in feinen Krystallen eine Verbindung MoO^2Cl, die in Wasser sehr löslich ist. Sie reiht sich ihrer Zusammensetzung nach den entsprechenden Verbindungen des Chroms, CrO^2Cl, und des Wolframs, WO^2Cl, an.

Vanadium.

Aequivalent: $Vd = 855{,}8$.

§ 1037. Das Vanadium ist ein sehr seltenes Metall, was sich bisher hauptsächlich in Schweden gefunden hat, und zwar in gewissen Eisenerzen, auch in englischen Eisenerzen muß es enthalten sein, denn es findet sich dort in einigen Schlacken vom Verschmelzen dieser Erze. Auch mit Bleioxyd verbunden kommt

die Vanadinsäure vor. Man stellt das Vanadium dar durch Erhitzen der Vanadinsäure mit Kalium in einem Platintiegel. Nachdem die heftige Zersetzung vorüber ist, wird das gebildete Kali mit Wasser ausgewaschen, wo dann das Metall als ein schwarzes Pulver zurückbleibt. Man kann dies Metall auch durch Zersetzung des Vanadiumchlorürs mit trocknem Ammoniakgas bei Rothglühhitze darstellen; das Vanadium erscheint dann als eine flockige silberweiße Masse.

§ 1038. Das Vanadium bildet mit Sauerstoff drei Verbindungen: das Oxydul VdO, das Bioxyd VdO^2 und die Vanadinsäure VdO^3.

Die Vanadinsäure läßt sich aus dem natürlichen vanadinsauren Bleioxyde leicht darstellen. Man erhitzt dies Mineral mit Salpetersäure, dadurch wird die Vanadinsäure abgeschieden und salpetersaures Bleioxyd gebildet, was man mit Wasser auszieht. Die zurückgebliebene Vanadinsäure löst man in Ammoniak und krystallisirt das vanadinsaure Ammoniak. Aus diesem Salze erhält man durch Erhitzen an der Luft Vanadinsäure, als ein orangerothes oder braunes Pulver; sie ist in Wasser fast unlöslich. Durch Alkohol, Zucker, Oxalsäure, schweflige Säure wird sie theilweise reducirt. In kalter Chlorwasserstoffsäure löst sie sich auf; beim Erhitzen entwickelt sich dabei Chlor und man erhält eine Lösung von Vanadinbichlorür $VdCl^2$. Aus dieser Lösung fällt kohlensaures Kali Vanadinbioxydhydrat, als eine graue flockige Masse. Dies Hydrat ist in Säuren leicht löslich, die blauen Lösungen geben krystallisirbare Salze.

Wird Vanadinsäure in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so erhält man ein schwarzes Pulver von Vanadinoxydul, VdO. Salze sind von diesem Oxydul bis jetzt nicht bekannt.

Erhitzt man Vanadinsäure mit Kohle gemengt in einem Strome von Chlorgas, so bildet sich flüchtiges Chlorid, $VdCl^3$, welches sich zu einer gelben Flüssigkeit verdichtet, deren Siedepunkt über 100° liegt; sie raucht an der Luft stark.

Kupfer.

Aequivalent: Cu = 395,6.

§ 1039. Das Kupfer gehört zu den seit den ältesten Zeiten bekannten Metallen. Es kommt in der Natur theils gediegen, theils vererzt d. h. in Verbindung mit Metalloiden vor; nämlich mit Sauerstoff, Schwefel und Arsenik. Von den natürlichen Kupferoxydsalzen ist das kohlensaure Kupferoxyd das wichtigste.

Das Kupfer kommt im Handel fast rein vor; das russische Kupfer enthält nur Spuren von Eisen. Das gediegene Kupfer findet sich manchmal in kleinen Oktaedern krystallisirt; in derselben Form erhält man es, wenn man es durch Galvanismus sehr langsam aus seinen Lösungen fällt. Es nimmt endlich auch diese Formen an, wenn man eine etwas beträchtliche Masse Kupfer in einem Tiegel geschmolzen hat, und sobald sich nach recht langsamem Erkalten eine Kruste gebildet hat, das noch flüssige Metall ausgießt.

Um chemisch reines Kupfer zu erhalten, reducirt man völlig reines Kupferoxyd durch Wasserstoffgas; hiezu ist nicht einmal Rothglühhitze erforderlich. Das Metall bleibt als ein rothes Pulver zurück, was unter dem Polirstahl schönen Metallglanz annimmt.

Das Kupfer hat eine eigenthümliche rothe Farbe; in sehr dünnen Häutchen ist es mit schön grüner Farbe durchsichtig. Man erhält solche dünne Häutchen, wenn man in einem Glasrohr ein wenig Kupferoxyd oder besser Kupferchlorür durch Erhitzen im Wasserstoffgase reducirt. An einigen Theilen des Rohrs setzt sich dann eine sehr dünne Schicht von metallischem Kupfer ab, die im zurückgeworfenen Lichte kupferroth, bei durchfallendem Lichte aber schön grün erscheint.

Das Kupfer ist sehr geschmeidig; es läßt sich zu sehr dünnen Blättern ausschlagen, so wie auch zu sehr feinem Draht ausziehen. Seine Zähigkeit ist bedeutend, denn ein Draht von 2 Millim. Durchmesser reißt erst bei einer Belastung von 140 Kil.

Die Dichtigkeit des Kupfers zeigt sich je nach der Bearbeitung verschieden, sie schwankt von 8,78 bis zu 8,96. Beim Reiben nimmt es einen unangenehmen Geruch an, es besitzt auch einen eigenthümlichen Geschmack. Kupfer schmilzt bei starker Rothglühhitze; bei Weißglühhitze entwickelt es merkliche Dämpfe, die an der Luft mit grüner Flamme verbrennen.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Kupfer in trockner Luft nicht oxydirt; an feuchter Luft, zumal wenn diese saure Dämpfe enthält, wird es rasch verändert, indem es sich mit einer grünen Masse bekleidet, die man gewöhnlich Grünspahn nennt. Läßt man ein mit Säure benetztes Kupferblech an der Luft liegen, so nimmt es aus der Luft Sauerstoff auf; es giebt dann anfangs ein neutrales Salz, was aber mit der Zeit in ein basisches übergeht. Auch eine mit Ammoniak benetzte Kupferplatte oxydirt sich rasch an der Luft. Verdünnte Lösungen von Kochsalz greifen das Kupfer sehr rasch an, concentrirte dagegen weniger. Bei starker Weißglühhitze vermag das Kupfer Wasser zu zersetzen, so daß sich Wasserstoffgas entwickelt. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst zwar feinzertheiltes Kupfer auch auf unter Entwickelung von Wasserstoffgas; aber festes dichtes Kupfer wird kaum von dieser Säure angegriffen. In Berührung mit Schwefelsäure kann Kupfer das Wasser nicht zersetzen; concentrirte heiße Schwefelsäure löst das Kupfer unter Entwickelung von schwefliger Säure auf. Von Salpetersäure wird das Kupfer schon in der Kälte unter Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst, selbst wenn die Säure verdünnt ist.

Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

§ 1040. Kupfer und Sauerstoff bilden vier Oxyde mit einander:

1) Kupferoxydul, Cu^2O;
2) Kupferoxyd, CuO;
3) Kupferbioxyd, CuO^2;
4) Kupfersäure, deren Zusammensetzung noch nicht bekannt ist.

Die beiden ersten Oxyde sind salzfähige Basen; das dritte Oxyd verhält sich indifferent; das vierte ist eine Säure.

Kupferoxydul, Cu^2O.

§ 1041. Das Kupferoxydul kommt in derben schön rothen Massen von Glasglanz, oder in schön rothen Krystallen vor. Künstlich erhält man es auf folgenden Wegen: 1) Man erhitzt in einem irdenen Tiegel 1 Aeq. schwarzes Kupferoxyd, CuO, mit 1 Aeq. feinpulverigem metallischen Kupfer; bei starker Hitze sintert das Gemenge zusammen; 2) Man erhitzt in einem Tiegel ein Gemenge von Kupferchlorür, Cu^2Cl, mit kohlensaurem Natron, und zieht die Masse mit Wasser aus; das Kupferoxydul bleibt als ein krystallinisches dunkelrothes Pulver zurück; 3) Man versetzt eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Zucker und Kali, bis sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst hat; dann erhitzt man die Lösung zum Sieden. Das Oxydul setzt sich dabei in kleinen lebhaft rothen Krystallen ab.

Kupferoxydulhydrat erhält man durch Fällung einer Auflösung von Kupferchlorür mit Kali als ein gelbes Pulver, was an der Luft rasch Sauerstoff absorbirt. Wird es unter der Luftpumpe getrocknet, so hat es die Zusammensetzung $4Cu^2O + HO$. Kupferoxydulhydrat löst sich in Ammoniak ungefärbt auf, aber die Lösung absorbirt an der Luft sehr rasch Sauerstoff und färbt sich schön blau.

Das Kupferoxydul färbt das Glas sehr schön roth (§ 702).

Beim Erhitzen mit concentrirten Säuren zersetzt sich das Kupferoxydul meistens in Kupferoxyd, was sich auflöst, und in metallisches Kupfer.

Kupferoxyd, CuO.

§ 1042. Dies Monoxyd des Kupfers, CuO, wird stets verstanden, wenn nur von dem Oxyde des Kupfers die Rede ist. Erhitzt man metallisches Kupfer an der Luft, so bedeckt sich seine Oberfläche zuerst mit Kupferoxydul Cu^2O, was aber

in schwarzes Oxyd, CuO, übergeht, wenn man länger erhitzt. Man stellt das Kupferoxyd oft dar durch Rösten von Kupferdrehspähnen an der Luft, wozu man sich noch lieber des fein zertheilten Kupfers bedient, was nach dem Glühen des essigsauren Kupferoxydes zurückbleibt. Leichter erhält man aber das Kupferoxyd durch Zersetzung von salpetersaurem Kupferoxyd in der Hitze; man erhält das Kupferoxyd so als ein schwarzes Pulver, was an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht.

Reines Kali fällt aus der Lösung eines Kupferoxydsalzes in der Kälte einen grauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat. Dies Hydrat verliert beim Erhitzen leicht sein Wasser, so daß Kochen der Flüssigkeit hinreicht, um das Hydrat in wasserfreies schwarzes Oxyd zu verwandeln.

Ammoniak fällt ebenfalls aus den Kupferoxydlösungen anfangs Kupferoxydhydrat, jedoch löst sich dieses in überschüssigem Ammoniak leicht mit schön blauer Farbe auf, die einen schwachen Stich ins Purpurrothe hat.

Kupferbioxyd, CuO^2.

§ 1043. Man erhält es als eine braungelbe Masse, wenn man Kupferoxydhydrat mit oxydirtem Wasser (Wasserstoffsuperoxyd) übergießt; es verliert beim schwächsten Erwärmen die Hälfte seines Sauerstoffs.

Kupfersäure.

§ 1044. Wird ein inniges Gemenge von sehr fein zertheiltem Kupfer mit Kali und Salpeter erhitzt und der Rückstand in Wasser aufgenommen, so erhält man eine blaue Lösung, in der man das Kali an eine höhere Oxydationsstufe des Kupfers gebunden glaubt; diese Verbindung ist aber höchst unbeständig; beim Erhitzen entwickelt sie Sauerstoffgas und schwarzes Kupferoxyd, CuO, fällt nieder.

Kupferoxydulsalze.

§ 1045. Die Kupferoxydulsalze werden durch Auflösen von Kupferoxydul in der verdünnten Säure erhalten. Wollte

man concentrirte Säuren anwenden, so würde das Oxydul theils als Oxyd gelöst werden und theils als Metall zurückbleiben.

Schwefligsaures Kupferoxydul, $Cu^2O . SO^2$, fällt als ein orangegelber Niederschlag, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, $CuO . SO^3$, mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron versetzt; beim Kochen verwandelt sich dieses in ein rothes krystallinisches Pulver.

Wenn man essigsaures Kupferoxyd für sich destillirt, so scheidet sich an der Wölbung der Retorte essigsaures Kupferoxydul in geringer Menge als ein weißes Sublimat ab.

Die löslichen Kupferoxydulsalze geben farblose Lösungen. Die Alkalien geben darin orangegelbe Niederschläge; denselben Niederschlag erzeugt anfangs das Ammoniak, ein Ueberschuß des letzteren löst denselben farblos auf; an der Luft beginnt dann aber die blaue Färbung rasch und nimmt allmählig zu Schwefelwasserstoff fällt diese Salze schwarz. Das Kupferchlorür, Cu^2Cl, eignet sich am besten, um die Reactionen dieser Salze zu zeigen.

Kupferoxydsalze.

§ 1046. Man erhält diese Salze durch Auflösung des Oxydes, CuO, oder des Hydrats oder Carbonats desselben in den Säuren. Im wasserhaltigen Zustande sind sie blau oder grün; im wasserfreien Zustande sind die Salze mit ungefärbter Säure schmutzig weiß. Die Lösungen sind blau oder grün. Sie bieten folgende Reaktionen dar:

Kali und Natron geben einen graublauen Niederschlag von Oxydhydrat, der sich beim Kochen der Flüssigkeit in schwarzbraunes Oxyd verwandelt. Das Hydrat ist in concentrirten alkalischen Lösungen etwas löslich und färbt sie blau.

Ammoniak giebt zuerst denselben Niederschlag; ein Ueberschuß von Ammoniak löst ihn aber leicht mit schön blauer Farbe. Kali fällt das Kupferoxyd aus dieser Lösung.

Schwefelwasserstoff und Ammonsulfhydrat fällen beide

schwarzes Schwefelkupfer, was sich nicht im Ueberschuß des Ammonsulfhydrat auflöst.

Kaliumeisencyanür giebt mit Kupferoxydlösungen einen eigenthümlich rothbraunen Niederschlag, der bei verdünnten Lösungen ins Purpurrothe zieht. Diese Reaktion ist sehr empfindlich, so daß sich die geringsten Mengen von Kupfer auf diese Weise noch erkennen lassen.

Eisen und Zink fällen das Kupfer metallisch; ein blankes Eisen überzieht sich mit einer glänzenden Kupferhaut; bei größeren Mengen fällt das Kupfer als ein braunes Pulver, was unter dem Polirstahl Glanz und Farbe des Kupfers annimmt.

Das Kupferoxyd färbt vor dem Löthrohr Borax und Phosphorsalz in der Hitze grün; nach dem Erkalten ist die Perle blau; in der Reductionsflamme wird das gelöste Oxyd zu Oxydul reducirt und die Perle schön kupferroth, was noch leichter auf Kohle erfolgt, wenn die Perle mit etwas Zink geschmolzen wird. Die Boraxperle wird auf Kohle bei längerem Blasen in der Reductionsflamme entfärbt unter Abscheidung von metallischem Kupfer.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

§ 1047. Das im Handel unter dem Namen Kupfervitriol oder blauer Vitriol vorkommende schwefelsaure Kupferoxyd enthält stets schwefelsaures Eisenoxydul. Um dies Salz rein zu erhalten; löst man Kupfer bester Qualität in Schwefelsäure auf, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt ist; man erhält so, unter Entwickelung schwefliger Säure, schwefelsaures Kupferoxyd, was nur Spuren von schwefelsaurem Eisenoxydul enthält. Man verdampft zur Trockne und setzt gegen das Ende ein paar Tropfen concentrirte Salpetersäure zu, wodurch das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt wird. Die trockne Masse nimmt man wieder in Wasser auf; das Eisen bleibt dann fast gänzlich als wasserfreies basisch schwefelsaures Eisenoxyd zurück. Man erhitzt dann die Lösung mit etwas Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd,

wodurch die letzten Spuren von Eisenoxyd gefällt werden; die Lösung wird dann krystallisirt.

Schwefelsaures Kupferoxyd erfordert 4 Th. kaltes und 2 Th. kochendes Wasser zur Lösung. Die Krystalle, welche aus der Lösung beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur anschießen, gehören dem sechsten Krystallsysteme an und entsprechen der Formel $CuO. SO^3 + 5HO$. Sie sind isomorph mit dem bei 40° krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul, welches ebenfalls 5 Aeq. Wasser enthält. Aus einer Lösung beider gemengter Salze bilden sich Krystalle, welche beide Salze in wechselnder Menge, je nach dem Verhältnisse enthalten, worin sie in der Lösung enthalten sind. Man kann sogar einen Krystall von schwefelsaurem Kupferoxyd in einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul beliebig wachsen lassen; die darauf abgelagerten Schichten des letzteren Salzes lassen sich hernach leicht an ihrer Färbung erkennen. Ueber das Eisensalz kann man wiederum das Kupfersalz krystallisiren lassen, wobei die Form des Krystalls keine wesentlichen Aenderungen erleidet.

Beim Erwärmen verliert das schwefelsaure Kupferoxyd leicht 4 Aeq. Wasser; das fünfte Aequivalent wird fester zurückgehalten. In hoher Temperatur entwickelt es schweflige Säure und Sauerstoffgas, und Kupferoxyd bleibt zurück.

Schwefelsaures Kupferoxyd wird in Fabriken auf verschiedene Weise gewonnen. Man erhält es auch als Nebenprodukt beim Kupferhüttenproceß. Wenn man Schwefelkupfererz oder Schwefelstein röstet und nachher mit wenig Wasser auszieht, so erhält man schwefelsaures Kupferoxyd meistens mit schwefelsaurem Eisenoxydul gemengt in der Lösung; durch Krystallisation können beide geschieden werden. Jedoch ist das so erhaltene schwefelsaure Kupferoxyd stets noch eisenhaltig.

Große Mengen von schwefelsaurem Kupferoxyd werden aus alten zerfressenen Kupferbeschlägen von Schiffen bereitet. Die Kupferplatten werden in einem Reverberirofen zum Dunkelrothglühen erhitzt, dann Schwefel zugethan, worauf man alle Oeffnungen im Ofen schließt. Das Kupfer überzieht sich mit Schwefelkupfer, Cu^2S. Diese geschwefelten Kupferbleche werden

nun geröstet; man läßt viel Luft zutreten. Ein Theil des Schwefels wird freilich als schweflige Säure verflüchtigt, ein anderer Theil wird in Schwefelsäure verwandelt und es bildet sich basisch schwefelsaures Kupferoxyd. Diese Bleche kommen nun in einen Kessel mit Wasser, dem man die gehörige Menge Schwefelsäure zugesetzt hat. Wenn sich dann eine hinlängliche Menge von neutralem schwefelsauren Kupferoxyd gelöst hat, so wird die abgelassene und geklärte Lösung zur Krystallisation befördert und das zurückgebliebene Kupfer wie vorher behandelt.

Auch die später zu beschreibende Affinirung alter Silbermünzen liefert große Massen von schwefelsaurem Kupferoxyd in den Handel.

Wenn man schwefelsaures Kupferoxyd in heißer Ammoniakflüssigkeit auflöst, so erhält man eine schön blaue Lösung, die beim Erkalten dunkelblaue Krystalle absetzt, deren Formel ist: $CuO. SO^3 + 2NH^3 + HO$.

Läßt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat digeriren, so erhält man ein basisches hydratisches Salz, $CuO. SO^3 + 2CuO + 3HO$. Aehnliche basische Verbindungen sind die Niederschläge, welche bei unvollständiger Fällung der Kupfersalze durch Alkalien niederfallen.

Mit den schwefelsauren Alkalien bildet das schwefelsaure Kupferoxyd leicht krystallisirbare Doppelsalze. Mit den schwefelsauren Salzen von Magnesia, Eisenoxydul, Zinkoxyd, Nickeloxydul u. s. w. krystallisirt das schwefelsaure Kupferoxyd in beliebigen Verhältnissen zusammen; alle diese Krystalle sind unter einander isomorph. Wenn diese Doppelsalze bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren, so enthalten sie bei vorwaltendem Kupfer 5 Aeq. Wasser, wenn aber das andere Metall überwiegt 7 Aeq. Wasser. Bei gleichem Wassergehalt sind die Salze stets isomorph.

Salpetersaures Kupferoxyd.

§ 1048. Man erhält dies Salz durch Auflösen von Kupfer in verdünnter Salpetersäure und Verdampfen der Lösung. Je

nach der Temperatur enthalten die schön blauen Krystalle 3 oder 6 Aeq. Wasser. Das salpetersaure Kupferoxyd wird in der Färberei angewandt.

Bei allmähligem Erhitzen verwandelt sich dies Salz zuerst in ein grünes basisches Salz $4CuO.NO^5$; bei höherer Temperatur wird es vollständig zersetzt und es bleibt nur Kupferoxyd zurück. Jenes basische Salz wird auch durch Ammoniak aus neutralem salpetersaurem Kupferoxyd gefällt.

Kohlensaures Kupferoxyd.

§ 1049. Kohlensaure Alkalien erzeugen in den Auflösungen der Kupferoxydsalze einen hellblauen gelatinösen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in ein grünes Pulver, $2CuO.CO^2+HO$, verwandelt, wovon der anfänglich blaue gelatinöse Niederschlag nur durch größeren Wassergehalt unterschieden zu sein scheint. Wird der Niederschlag in der Flüssigkeit gekocht, so scheidet sich dunkelbraunes wasserfreies Kupferoxyd aus. Das grüne pulverige Kupferoxyd wird in der Oelmalerei unter dem Namen Mineralgrün angewandt.

Eine Doppelverbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat, $CuO.CO^2+CuO.HO$, kommt natürlich vor. Dies ist der Malachit der Mineralogen. Er findet sich in erdiger Form an vielen Orten und wird dann oft als Kupfererz benutzt, seltener in blättrigen Krystallen; in dichten Massen, kuglig oder nierenförmig verwachsen, in verschieden hell oder dunkelgrün gefärbten Lagen über einander, findet sich der Malachit oft in ganz bedeutenden Massen in Sibirien, die theils auf Kupfer, theils zu verschiedenen Ornamenten verarbeitet werden; da dieser Malachit nach dem Schleifen und Poliren an der marmorirten Oberfläche einen schönen Glanz annimmt, so werden die daraus gearbeiteten Tischplatten, Vasen, Kaminplatten, Säulenschafte u. s. w. sehr hoch geschätzt.

Eine andere Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat, $2CuO.CO^2+CuO.HO$, findet sich ebenfalls natürlich in schön blauen Krystallen, die Kupferlasur der

Mineralogen. Die Minen von Chessy bei Lyon lieferten früher bedeutende Mengen davon für die Kupfergewinnung. Das hellblaue Pulver dieses Minerals wird in den Buntpapier-Fabriken zum Färben unter dem Namen **Bergblau** angewandt. In England wird diese Verbindung künstlich nach einem noch geheimen Verfahren von noch schönerer Nuance als die natürliche Kupferlasur dargestellt.

Arsenigsaures Kupferoxyd.

§ 1050. Arsenigsaures Kupferoxyd wird in der Oelmalerei unter dem Namen: Scheelsches oder schwedisches Grün angewandt. Um es darzustellen löst man 3 Kil. kohlensaures Kali und 1 Kil. arsenige Säure in 14 Litern Wasser auf, und schüttet diese Lösung in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren in eine siedende Lösung von 3 Kil. schwefelsaurem Kupferoxyd in 40 Liter Wasser. Die Farbennuance schwankt je nach der Menge der angewandten arsenigen Säure.

Kieselsaures Kupferoxyd.

§ 1051. Kupferoxyd und Kieselsäure lassen sich in allen Verhältnissen zu einem grünen Glase zusammenschmelzen. Ein krystallisirtes kieselsaures Kupferoxyd kommt natürlich vor; es ist der **Dioptas** der Mineralogen, $3CuO.2SiO^3+3HO$.

Essigsaures Kupferoxyd.

§ 1052. Durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure erhält man eine grüne Auflösung, die nach gehörigem Verdunsten schön grüne Krystalle $CuO.C^4H^3O^3+HO$ absetzt. Dies Salz löst sich in 5 Th. siedendem Wasser. Man stellt es in Fabriken durch Auflösen von basisch essigsaurem Kupferoxyd, dessen Darstellung gleich angegeben werden soll, in Weinessig dar. Wenn dies Salz in niedriger Temperatur krystallisirt, so entsprechen die blauen Krystalle der Formel $CuO.C^4H^3O^3+5HO$.

Im südlichen Frankreich bereitet man ein basisch essigsaures Kupferoxyd auf die Weise, daß man Kupferplatten mit Weinessig benetzt an der Luft oxydiren läßt, oder man schichtet sie auch mit gährenden Trestern. Nach 2—3 Wochen werden die Platten herausgezogen, der Luft ausgesetzt und von Zeit zu Zeit besprengt. Die blaugrüne Schicht, womit sich das Kupfer endlich überzogen hat, wird abgekratzt und die Kupferplatten auf's Neue wie vorher behandelt, bis sie vollständig zerfressen sind. Die Zusammensetzung der grünen Masse entspricht der Formel: $CuO.C^4H^3O^3 + CuO.HO + 5HO$. Behandelt man sie mit Wasser, so scheiden sich unlösliche krystallinische Flittern aus, deren Formel $3CuO.C^4H^3O^3$ ist, während sich ein Gemenge von neutralem Salz $CuO.C^4H^3O^3$ und von zweidrittel essigsaurem Kupferoxyd $3CuO.2C^4H^3O^3$ auflöst.

In Grenoble stellt man ein basisch essigsaures Kupferoxyd auf die Weise dar, daß man Kupferbleche, mit Weinessig benetzt, in geheizten Räumen aufstellt. Dies Salz scheint ein Gemenge von zweidrittel und eindrittel essigsaurem Kupferoxyd zu sein, nämlich $3CuO.2C^4H^3O^3$ und $3CuO.C^4H^3O^3$.

Ein Doppelsalz von essigsaurem und arsenigsaurem Kupferoxyd, $CuO.C^4H^3O^3 + 3(2CuO.AsO^3)$, wird auch in der Oelmalerei als eine schön grüne Farbe angewandt. Dies ist das sogenannte Schweinfurter Grün, welches durch Mischung siedender Lösungen von gleichen Gewichten arseniger Säure und essigsaurem Kupferoxyd, die man einige Zeit mit einander sieden läßt, dargestellt wird.

Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

§ 1053. Wenn Kupfer in Schwefeldampf erhitzt wird, so bildet sich unter lebhaftem Erglühen das dem Kupferoxydul Cu^2O entsprechende Schwefelkupfer, Cu^2S, Halbschwefelkupfer oder Kupferhemisulfuret. Es ist leichter schmelzbar als metallisches Kupfer; beim Erkalten nimmt es krystallinisches Gefüge an. Es findet sich bisweilen in Oktaedern krystallisirt in den Kupferschmelzöfen. Man erhält es durch Zusammenschmelzen von

3 Th. Schwefel mit 8 Th. Kupferspähnen. Man muß dann aber die Masse zerreiben und von neuem mit Schwefel gemengt erhitzen. Natürlich kommt es bisweilen in schönen grauschwarzen Krystallen des orthorhombischen Systems vor; es ist der Kupferglanz der Mineralogen; wird derselbe aber geschmolzen so krystallisirt er beim Erkalten in regulären Oktaedern. Dies Schwefelkupfer ist so weich, daß man es mit dem Messer schneiden kann.

Das Schwefelkupfer CuS, oder Kupfermonosulfuret, welches dem Kupferoxyde, CuO, entspricht, läßt sich nur auf nassem Wege darstellen, nämlich durch Fällung einer Kupferoxydlösung mit Schwefelwasserstoff oder mit einem alkalischen Sulfhydrate. Das so erhaltene schwarze Pulver verändert sich aber rasch an der Luft. Bei Analysen muß man es rasch mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auswaschen; beim Erhitzen verliert das trockne Pulver leicht die Hälfte seines Schwefels. Es findet sich nur selten als Mineral, Kupferindig, in schwarzblauen regulär sechsseitigen Prismen oder derben Stücken.

Das Kupferhemisulfuret, Cu^2S, und das Eisensesquisulfuret, Fe^2S^3, kommen natürlich in sehr verschiedenen Verhältnissen mit einander verbunden vor und bilden den Kupferkies und das Buntkupfererz, zwei der wichtigsten Erze für die Kupfergewinnung.

Verbindung des Kupfers mit Arsenik.

§ 1054. Wenn man Kupfer in Arsenikdampf erhitzt, so verbindet es sich mit einer geringen Menge desselben, wodurch es weiß und sehr spröde wird. Man hat bisher aber noch keine feste Verbindung in bestimmten Verhältnissen dargestellt.

Verbindung des Kupfers mit Phosphor.

§ 1055. Wird sehr feinzertheiltes metallisches Kupfer in Phosphordampf erhitzt, so erhält man eine graue sehr spröde Masse, Phosphorkupfer, welches etwa 20% Phosphor enthält. Um Halbphosphorkupfer (oder Kupferhemiphosphoret)

Cu^2P rein zu erhalten, reducirt man neutrales phosphorsaures Kupferoxyd durch Erhitzen in Wasserstoffgas. Auch auf nassem Wege entsteht Phosphorkupfer, wenn man Phosphorwasserstoffgas durch eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd leitet.

Verbindung des Kupfers mit Stickstoff.

§ 1056. Stickstoffkupfer, Cu^6N, entsteht, wenn fein zertheiltes Kupferoxyd einem Strome von trocknem Ammoniakgas bei 265° längere Zeit ausgesetzt wird. Nachdem das noch unveränderte Kupferoxyd mittelst Ammoniak ansgezogen ist, bleibt das Stickstoffkupfer als ein dunkelgrünes Pulver zurück, welches sich beim Erhitzen leicht mit einer kleinen Explosion zersetzt.

Verbindung des Kupfers mit Sauerstoff.

§ 1057. Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit unterphosphoriger Säure bei 70° digerirt, so scheidet sich Kupferwasserstoff, mit Wasser verbunden, als ein hellbraunes Pulver aus, was sich getrocknet bei 60° heftig in Kupfer und Wasserstoffgas zersetzt. Von Chlorwasserstoffsäure wird es zersetzt, indem unter Entwickelung von Wasserstoffgas Kupferchlorür gebildet wird.

Verbindungen des Kupfers mit Chlor.

§ 1058. Man kennt zwei Verbindungen des Kupfers mit Chlor: die eine, das Kupferchlorür, Cu^2Cl, entspricht dem Oxydul, Cu^2O; die andere, das Kupferchlorid, $CuCl$, entspricht dem Oxyde CuO.

Kupferchlorür, Cu^2Cl, entsteht, wenn man eine Lösung von Kupferchlorid, $CuCl$, mit sehr fein zertheiltem Kupfer sieden läßt. Die grüne Farbe der Kupferchloridlösung geht dabei in Braun über, und Kupferchlorür setzt sich als ein weißes krystallinisches Pulver ab. Beim Erhitzen verliert das Chlorid die Hälfte seines Chlors. Auch durch Zinnchlorür kann man das Kupferchlorid, schon in der Kälte, zu Chlorür reduciren;

um die gleichzeitige Fällung von Zinnoxyd zu verhindern, setzt man dabei etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu. Aus der Lösung in heißer Chlorwasserstoffsäure krystallisirt das Chlorür beim Erkalten in kleinen glänzenden weißen Oktaedern.

Das Kupferchlorür, Cu^2Cl, schmilzt bei etwa 400° und verflüchtigt sich bei Rothglühhitze. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, dagegen löst es sich beträchtlich in Chlorwasserstoffsäure und vorzüglich leicht in Ammoniak. An der Luft verwandelt es sich rasch in ein grünes Pulver; indem es Sauerstoff und Wasser anzieht, bildet sich nämlich eine Verbindung von Kupferchlorid mit Kupferoxydhydrat. Da es so begierig Sauerstoff anzieht, so bedient man sich desselben zu eudiometrischen Analysen; gewöhnlich wendet man es in ammoniakalischer Lösung an.

Das Kupferchlorid, $Cu\dot{C}l$, erhält man durch Auflösung des Kupferoxydes, CuO, in Chlorwasserstoffsäure, oder durch Auflösung von Kupfer in Königswasser. Das Chlorid ist in Wasser sehr leicht löslich. Aus einer heißen concentrirten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in langen blaugrünen Nadeln, $CuCl + 2HO$.

Im wasserfreien Zustande erhält man das Kupferchlorid bei gelindem Erhitzen von Kupfer in überschüssigem Chlorgas. Die so erhaltene gelbbraune Verbindung entwickelt beim Rothglühen Chlorgas, und es bleibt Kupferchlorür Cu^2Cl zurück. Das Kupferchlorid ist in Alkohol leicht löslich und ertheilt diesem die Eigenschaft mit schön grüner Flamme zu brennen.

Bestimmung des Kupfers; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1059. Man bestimmt das Kupfer entweder als wasserfreies Oxyd, CuO, oder als metallisches Kupfer. Hat man das Kupfer allein in einer Lösung, so fällt man dasselbe durch reines Kali aus der siedenden Lösung. Sollte dasselbe darin als Oxydul vorhanden sein, so müßte man dieses vor der Fällung durch Kochen mit Salpetersäure oxydiren. Das gefällte wasserfreie Kupferoxyd wird an offener Luft geglüht und dann gewogen.

Oft fällt man das Kupfer metallisch durch ein Zink- oder Eisen-Blech; soll dasselbe in diesem Zustande gewogen werden, so muß man es rasch mit siedendem Wasser auswaschen und bei abgehaltener Luft trocknen, weil es an der Luft rasch Sauerstoff anzieht. Wenn man das Kupfer aus seinen Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt hat, so muß der Niederschlag ununterbrochen mit Wasser gewaschen werden, welches etwas Schwefelwasserstoff enthält, das Filter wird verbrannt und das Ganze in Königswasser gelöst und kochend mit Kali gefällt.

Sehr genau läßt sich das Kupfer in vielen kupferhaltigen Substanzen auf folgende Weise bestimmen:

Die Substanz wird in einer Säure gelöst und Ammoniak im Ueberschuß hinzugesetzt, wodurch das anfangs gefällte Kupferoxyd wieder aufgelöst wird und die Lösung mehr oder weniger intensiv blau färbt. In diese Lösung gießt man eine titrirte Lösung von Schwefelnatrium, die in einer graduirten Bürette enthalten ist. Das Kupfer wird dadurch als Oxysulfuret $CuO. 5CuS$, gefällt. Bei vorsichtigem Zusatz läßt sich der Augenblick, in dem alles Kupfer vollständig gefällt ist, sehr genau erkennen, weil dann die Lösung völlig entfärbt ist. Vorausgesetzt, daß in der Lösung keine anderen Metalle enthalten sind, die durch Schwefelalkalien fällbar sind, so läßt sich die Menge des Kupfers in der untersuchten Substanz leicht aus dem Volum der titrirten Lösung von Schwefelnatrium berechnen, was gerade zur völligen Fällung alles Kupfers erforderlich ist.

Um die Auflösung von Schwefelnatrium zu titriren, löst man 1 Gr. reines Kupfer in 5—6 Gr. Salpetersäure; in die Lösung gießt man etwa 50 Gr. concentrirtes wässriges Ammoniak und erwärmt gelinde, um alles Kupferoxyd sicher in Lösung zu erhalten. Nachdem man in der Bürette das anfängliche Volum der Lösung von Schwefelnatrium genau abgelesen und bemerkt hat, setzt man von dieser zur Kupferlösung, bis diese nur noch wenig gefärbt ist, worauf man den Kolben mehrmals gut umschüttelt und dann einige Augenblicke ruhig stehen läßt. Man setzt das Schwefelnatrium nun nur tropfenweise zu, um den Zeitpunkt der vollständigen Fällung, wo die Flüssigkeit sich

entfärbt, genau zu finden und kein überschüssiges Schwefelnatrium zuzusetzen. Man liest nun an der Bürette ab, wieviel von der Lösung des Schwefelnatrium erforderlich war, um 1 Gr. Kupfer aus der Lösung abzuscheiden. Gesetzt dies Volum der verbrauchten Lösung betrage 137,5. Wenn dann das Volum von Schwefelnatrium-Lösung, welches zur völligen Entfärbung einer anderen ammoniakalischen Kupferlösung erfordert wurde, 97,5 Theilungen der Bürette entspricht, so muß dann diese zweite Lösung $\frac{97,5}{137,5}$ 1,000 Gr. oder 0,709 Gr. metallisches Kupfer enthalten.

Diese Methode der Kupferbestimmung läßt sich auch anwenden, wenn gewisse andere Metalle zugleich in der Lösung enthalten sind; die Anwesenheit von Eisen, Zink, Cadmium, Zinn, Blei und Antimon stört die Genauigkeit der Resultate nicht, wenn nur alles Eisen als Oxyd und kein Oxydul in der Lösung ist. Dies ist darin begründet, daß das Schwefelnatrium nicht eher auf eins jener Metalle wirkt, ehe nicht alles Kupfer, als Oxysulfuret, vollständig gefällt ist. Es ist nicht nöthig den Niederschlag abzufiltriren, der bei Anwesenheit jener fremden Metalle auf Zusatz von Ammoniak entsteht, nur wenn die Menge desselben so bedeutend wäre, daß man dadurch gehindert würde, die Farbe der Lösung richtig zu beurtheilen, müßte man vorher filtriren. Da die Gegenwart von Eisenoxydul störend wirkt, so muß dieses vorher alles in Eisenoxyd verwandelt werden.

Diese Bestimmungsmethode wird aber ungenau, wenn die Lösung, Kobalt, Nickel, Quecksilber oder Silber enthält. Das Silber läßt sich vorher leicht durch etwas Chlorwasserstoff als Chlorsilber ausscheiden und abfiltriren.

§ 1060. Von den Metallen der Alkalien, der alkalischen Erden und der Erden, von Mangan, Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel, Zink, Titan, und Uran läßt sich das Kupfer leicht durch Fällung der mit Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung mit Schwefelwasserstoff trennen, indem dann nur Kupfer gefällt wird.

Von Cadmium, Blei und Wismuth trennt man das Kupfer dadurch, daß man die salpetersaure Lösung dieser gemengten

Metalle mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschusse versetzt, wo dann nur Kupfer gelöst wird. Auch zur Trennung des Kupfers von Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, kann dies letzte Verfahren dienen; es ist aber weniger genau, als die Scheidung durch Schwefelwasserstoff. Das beste Verfahren, um das Blei vom Kupfer zu trennen, besteht darin, daß man die in Salpetersäure gelösten Metalle mit Schwefelsäure versetzt und damit zur Trockne verdampft, um alle freie Schwefelsäure auszutreiben. Den Rückstand benetzt man mit ganz wenig Salpetersäure und nimmt ihn in Wasser auf, wo dann alles Blei als schwefelsaures Bleioxyd zurückbleibt.

Um das Kupfer von Zinn zu trennen, behandelt man die beiden gemengten Metalle mit Salpetersäure; verdampft völlig zur Trockne, benetzt den Rückstand mit wenig Salpetersäure und wäscht ihn mit Wasser aus. Das Zinn bleibt dann als Zinnsäure zurück. Von Antimon läßt sich das Kupfer nach dieser letzten Methode nicht so genau scheiden, weil sich dabei stets etwas Antimon mit auflöst, deshalb löst man besser Antimon und Kupfer in Königswasser auf, sättigt die Lösung mit Ammoniak und fügt nun einen Ueberschuß von Schwefelammonium hinzu; das Kupfer wird gefällt, alles Antimon wird wieder aufgelöst. Dasselbe Verfahren kann auch zur Scheidung des Arseniks und des Zinns vom Kupfer dienen.

Der Kupferhüttenproceß.

§ 1061. Das Kupfer findet sich in der Natur hauptsächlich als Schwefelkupfer, Cu^2S, jedoch kommt dies sehr selten frei für sich vor, sondern meistens verbunden mit andern Schwefelmetallen, am gewöhnlichsten mit Schwefeleisen, Fe^2S^3, als Kupferkies, $Cu^2S + Fe^2S^3$. Meistens ist dieser Kupferkies mit mehr oder weniger Schwefelkies, FeS^2, gemengt, so daß wir also in den gewöhnlichsten Kupfererzen Verbindungen und Gemenge von Halbschwefelkupfer mit Anderthalb- und Zweifach-Schwefeleisen in sehr wechselnden Verhältnissen haben. Mit dem Kupfererz kommt noch häufig das Buntkupfererz, $2Cu^2S + FeS$, vor, weniger häufig die Fahl-

erze, welche als wirkliche Schwefelsalze zu betrachten sind, worin das elektropositive basische Sulfuret hauptsächlich Halbschwefelkupfer, Cu^2S, während das elektronegative Sulfid gewöhnlich Schwefelantimon, Sb^2S^3, ist; das Schwefelkupfer, Cu^2S, wird aber darin oft theilweise durch Schwefelsilber, AgS, und Schwefeleisen, FeS, vertreten, so wie auch anstatt des Schwefelantimons, Sb^2S^3, oft Schwefelarsenik, As^2S^3, auftritt. Ein ähnliches Schwefelsalz, was auch als Kupfererz dient, ist der Bournonit, der Schwefelkupfer, Cu^2S, Schwefelblei, PbS, und etwas Schwefelsilber, AgS, als Basen und Schwefelantimon, Sb^2S^3, als Säure oder Sulfid enthält. Alle diese Erze finden sich auf Gängen im älteren Gebirge. In der Nähe dieser ursprünglichen Gänge finden sich oft Lager von Kupfererzen, die offenbar aus früheren Gängen unter der Einwirkung von Gewässern entstanden sind. Die Gewässer, welche langsam durch ein kupfererzführendes Gestein sickern, enthalten meistens etwas schwefelsaures Kupferoxyd gelöst. Wenn solche Gewässer durch Kalksteinschichten dringen, oder wenn sie in Höhlen im Kalkgebirge verweilen, so bildet sich Gyps, der vom Wasser fortgeführt wird und kohlensaures Kupferoxyd setzt sich ab. Erfolgt diese Zersetzung bei höherer Temperatur, so scheidet sich kein kohlensaures Oxyd, sondern Oxyd oder Oxydul aus. Sind dabei aber auch organische Substanzen gegenwärtig, so wird das Kupfer entweder zu Schwefelkupfer oder zu metallischem Kupfer reducirt. Auf diese Weise erklärt man die Stöcke und Lager von kohlensaurem Kupferoxyd und von Kupferoxydul, die sich häufig in der Nähe von Kupferkiesgängen finden, so wie auch das Vorkommen der kleinen zerstreuten Krystalle von Schwefelkupfer in gewissen bituminösen Schiefern, die reich sind an organischen Resten. Die Geologen erklären auf diese Weise die Bildung des Kupferkies, der sich an dem an Fischabdrücken so reichen bituminösen Schiefer findet, welcher, bekannt unter dem Namen Kupferschiefer, in Norddeutschland am südlichen Fuße des Harzes als die untere mächtige Schicht eines sehr ausgedehnten Beckens der Secundär-Formation, vorzüglich im Mannsfeldischen auftritt.

Aber auch das Kupferoxydul, Cu^2O, kommt bisweilen in mehr oder weniger beträchtlichen Stöcken oder Lagern vor und liefert dann ein sehr reiches Kupfererz. Peru, Chili, Cuba und Neuholland (bei Adelaide) besitzen sehr reiche Kupfergruben, die Kupferoxydul oder mineralogisch Rothkupfererz liefern. In Europa sind von besonderer Wichtigkeit die Kupfererz-Lagerstätten in Cornwallis in England, der Rammelsberg und das Mannsfeldische in Deutschland, dann Schweden, Norwegen, doch weit mehr die Gruben am Ural und Altai in Rußland. In Frankreich lieferten früher die Gruben von Chessy und Saint-Bel bei Lyon lange Zeit eine schöne Ausbeute; sie scheinen aber jetzt erschöpft zu sein.

§ 1062. Die hüttenmännische Behandlung des Kupferoxyduls und des kohlensauren Oxydes ist sehr einfach. Man braucht diese Erze nur mit Kohlen gemengt in Schachtöfen mit mehr oder weniger kieselreichen Schlacken zu schmelzen. Man erhält so ein unreines Kupfer, das sogenannte Schwarzkupfer, welches nur einmal durch das Gaarmachen raffinirt zu werden braucht, um Handelskupfer zu liefern.

§ 1063. Die schwefelhaltigen Kupfererze verlangen aber eine viel umständlichere Behandlung. Sie werden zuerst vorläufig geröstet, was mehrmals wiederholt wird, um möglichst viel Schwefelmetall in Oxyd zu verwandeln. Das geröstete Erz wird dann in Schachtöfen oder in Reverberiröfen geschmolzen unter Zuschlag von Schlacken und anderen Flußmitteln, wenn das Erz nicht schon selbst eine hinreichende Menge von Silicaten enthält. Das Kupfer hat zum Schwefel größere Verwandtschaft als das Eisen, während umgekehrt das Eisen größere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, als das Kupfer, vorzüglich bei Anwesenheit von Kieselsäure. Das beim Rösten gebildete Kupferoxyd giebt beim Schmelzen seinen Sauerstoff an das Eisen des noch vorhandenen Schwefeleisens ab und nimmt dafür dessen Schwefel auf; so geht die größere Menge des Eisens in die Schlacken als Silicat über, während das Kupfer als Schwefelkupfer mit viel weniger Schwefeleisen als vorher verbunden, den Kupferstein liefert. Dieser Stein enthält also noch die-

selben Bestandtheile, wie das Kupfererz, nur ist das Schwefelkupfer darin angesammelt oder concentrirt. Man röstet den Stein wieder, schmilzt ihn auf's Neue mit kieseligen Schlacken und oft mit oxydirten Kupfererzen, wenn man diese haben kann. Es geht dabei wieder eine Menge Eisen in die Schlacke, während sich das Kupfer noch mehr im Stein ansammelt. Man wiederholt diese Operationen bis man beim Schmelzen ein unreines metallisches Kupfer, Schwarzkupfer, den letzten Kupferstein und Schlacken erhält. Der letzte Kupferstein wird ähnlich wie vorher oder mit dem früheren Stein weiter verarbeitet, so daß sich das Schwarzkupfer als das Endprodukt dieser Arbeit darstellt. Wir wollen nun Beispiele von der Verfahrungsweise auf den wichtigsten europäischen Kupferhütten geben.

§ 1064. Auf der bedeutendsten schwedischen Kupferhütte zu Fahlun ist das Haupterz Kupferkies, welcher mit Schwefelkies innig verwachsen ist und von einer quarzigen Gangart begleitet ist. Die kiesigen Erze werden zuerst für sich geröstet, dann mit der quarzigen Gangart gemengt im Verhältniß von 2 Th. Erz auf 1 Th. des quarzigen Gesteins, wozu noch 10—30% Schlacken von der vorigen Schmelzung hinzugesetzt werden. Das Ausschmelzen geschieht in einem etwa 3 Meter hohen Schachtofen. Man erhält einen Stein, der aus Halb-Schwefeleisen Fe^2S und Halbschwefelkupfer, Cu^2S, besteht und eine Schlacke, die nahezu die Zusammensetzung eines Eisenbisilicates, $FeO.2SiO^3$, haben muß. Der Stein enthält 8—12% Kupfer; er wird 4mal nach einander geröstet, wodurch fast aller Schwefel entfernt wird, so daß die Metalle als Oxyde zurückbleiben. Der geröstete Stein wird in ähnlichen Schachtöfen verschmolzen, wie das geröstete Erz, man setzt dabei entweder quarzige Gangart, oder oxydirte quarzige Erze, oder quarzige kiesige Erze, die man vorher abgeröstet hat, zu. Diese Schmelzung liefert Schwarzkupfer, einen geringen Kupferstein und Schlacken, die hauptsächlich aus Eisensilicat, $FeO.SiO^3$, bestehen. Der hier gefallene Stein wird ähnlich wie der beim ersten Erzschmelzen fallende Stein verarbeitet und das Schwarzkupfer, wie wir bald beschreiben werden, raffinirt oder gaar gemacht.

§ 1065. Das Mannsfelder Kupfererz ist ein Thonschiefer, worin Kupferkies in kleinen Krystallen eingesprengt ist. Der Gehalt an Kupfer ist darin sehr verschieden; die Schiefer sind reich an Bitumen, sie werden zuerst in Haufen geröstet, die Haufen werden über einer Lage von Holz aufgeschichtet; so geht die Röstung leicht und ohne großen Verbrauch von Holz von Statten; sobald der Schiefer einmal entzündet ist, brennt er in Folge seines Gehaltes an Bitumen von selbst fort. Man setzt dem gerösteten Erze 5—8% Flußspath zu, dann etwas kupferreiche Schlacken von früheren Schmelzungen und oft etwas Kupferschiefer, der kohlensauren Kalk enthält. Man schmilzt das Gemenge in 5—6 Meter hohen Schachtöfen, wobei Cokes als Brennmaterial dienen. Fig. 537 zeigt den Aufriß des Ofens, der vertikale Durchschnitt ist durch die eine Form gelegt; Fig. 536 giebt eine Vorderansicht des Ofens, wobei die Ofenbrust weggelassen ist, um das Innere des Ofens sehen zu lassen. Der untere Theil des Ofens wird aus einem quarzigen Sand-

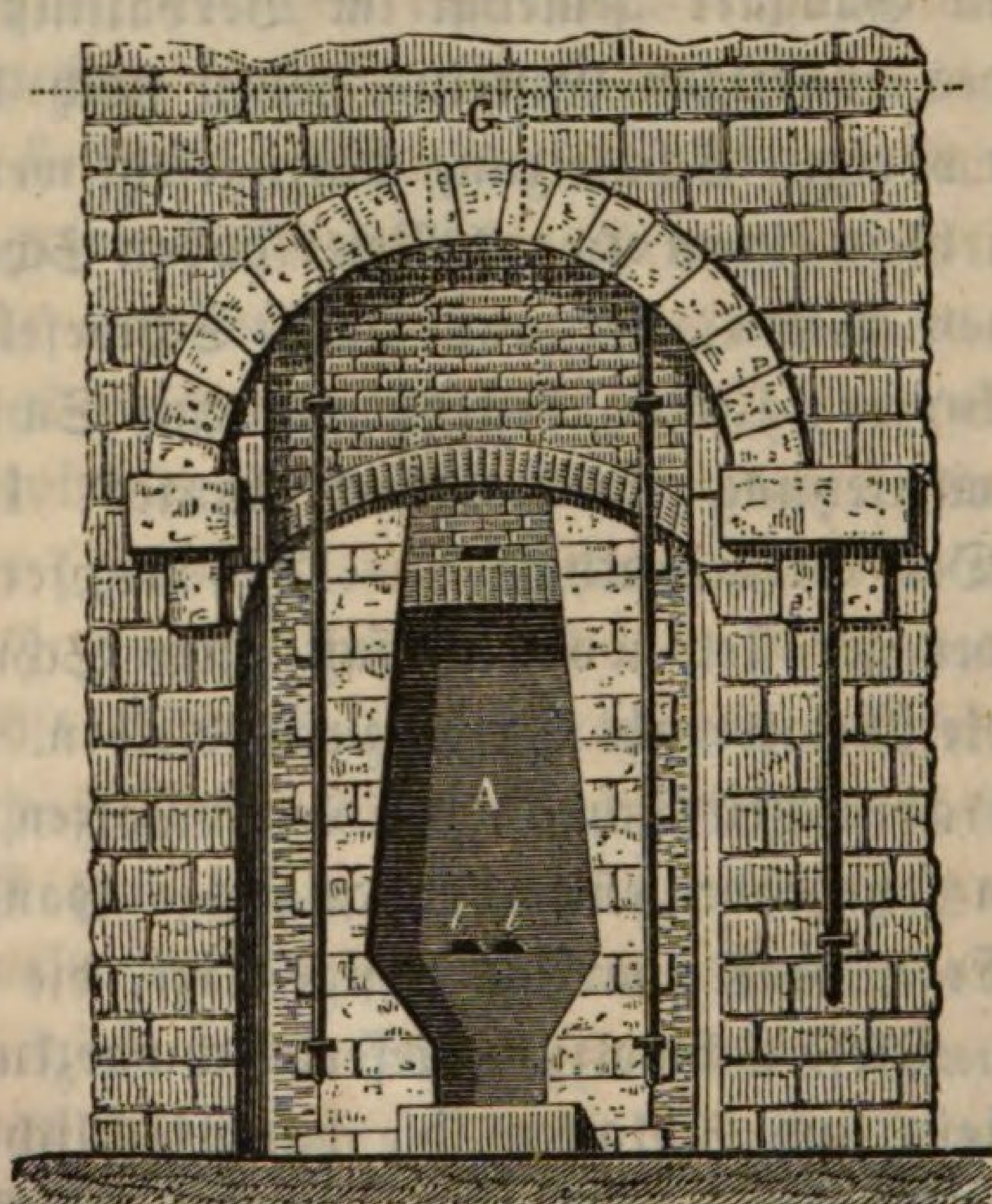


Fig. 536.

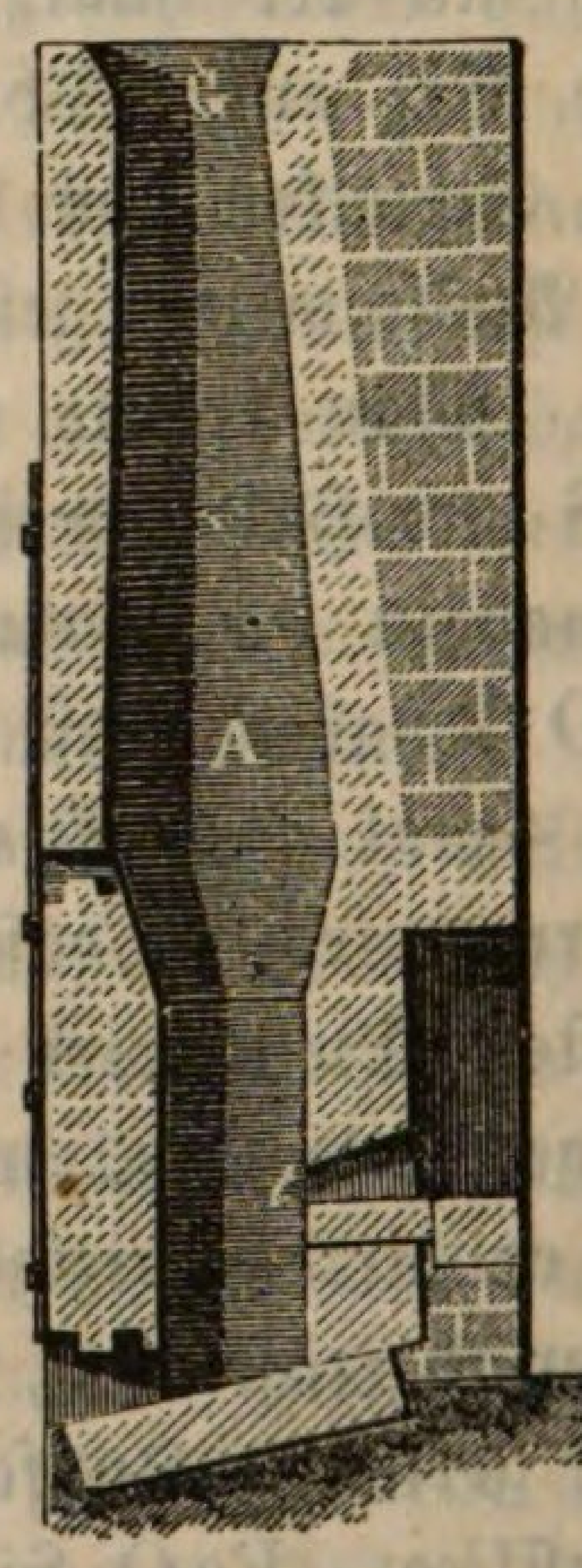


Fig. 537.

stein gebaut; der obere Theil wird aus Backsteinen gemauert. Der Ofen hat 2 Formen, die auf einer und derselben Seite

des Ofens liegen, wie in Fig. 538, oder auch auf den beiden entgegengesetzten Schachtseiten. Die Ofenbrust hat unten 2 Oeffnungen, o o′, die abwechselnd geöffnet werden, um die flüssigen Produkte nach außen abzulassen.

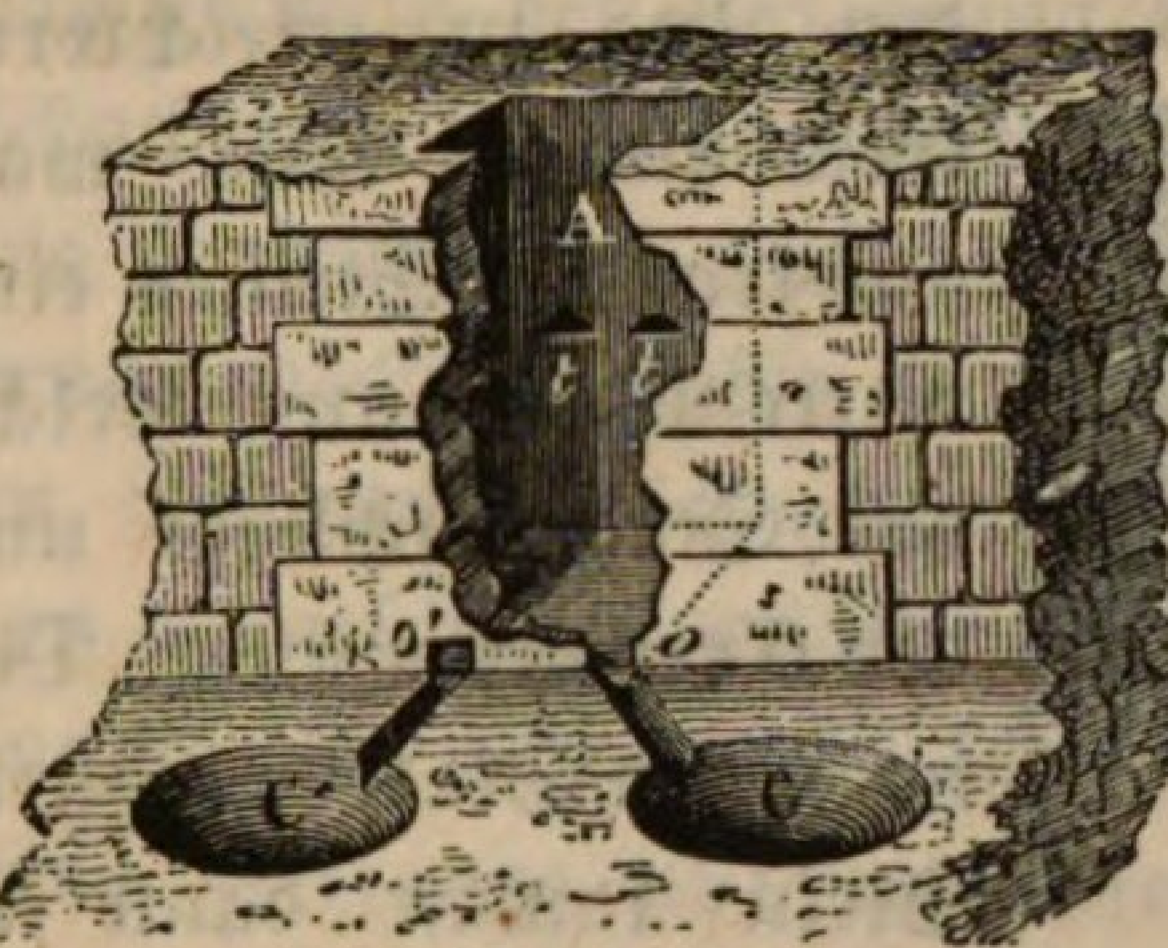


Fig. 538.

Von diesen Oeffnungen leiten Rillen nach den beiden großen äußeren Vortiegeln C C′. Der Schmelzer befördert an der Form die Bildung einer Nase von 0,2 M. Länge. Erz und Cokes werden schichtenweise eingefüllt. Hohe Schornsteine von 12—15 Meter Höhe führen den Rauch und die Dämpfe hoch in die Luft empor. Stein und Schlacken fließen fortwährend aus und sammeln sich in einem der Behälter C; die Oeffnung o′, welche dem Tiegel C′ entspricht, bleibt verschlossen. Wenn der Tiegel C voll ist, so öffnet man das Loch bei o′, so daß die Massen in den Tiegel C′ fließen. Der erste Tiegel C muß gleich geleert werden; die Schlacken werden gewöhnlich zu großen Ziegeln geformt und im Lande zu verschiedenen Constructionen verwendet; der Stein wird in Scheiben abgehoben, so wie er erstarrt. Wenn der Tiegel C leer geworden ist, so ist der Tiegel C′ voll und man läßt die geschmolzenen Massen von Neuem in den Tiegel C fließen.

Der Stein bildet kaum $1/10$ vom Gewichte des verschmolzenen Erzes; er besteht aus Einfach-Schwefeleisen, FeS, und Halb-Schwefelkupfer, Cu^2S. Sein Kupfergehalt schwankt zwischen 20—60%, je nach der Beschaffenheit des Minerals. Wenn der Kupfergehalt des Steins nur 20—30% beträgt, so wird er 3 mal nacheinander über Holzhaufen geröstet und dann von Neuem in den Ofen gebracht unter Zusatz von etwas Schlacke vom Erzschmelzen; man wählt hiezu die Schlacken, die unmittelbar über dem Steine standen, weil diese kupferreicher sind als die oben auf schwimmenden. So erhält man einen neuen Stein, der denselben Gehalt an Kupfer zeigt, wie der beim Schmelzen reicher Erze fallende Stein.

§ 1066. Die reichen Steine werden 6mal nach einander geröstet über Holzhaufen. Dies Rösten geschieht in kleinen Stadeln oder Ställen (Fig. 539), die auf 3 Seiten gemauerte Wände haben. Diese Mauern haben einige Oeffnungen o, um den Zug zu erleichtern.

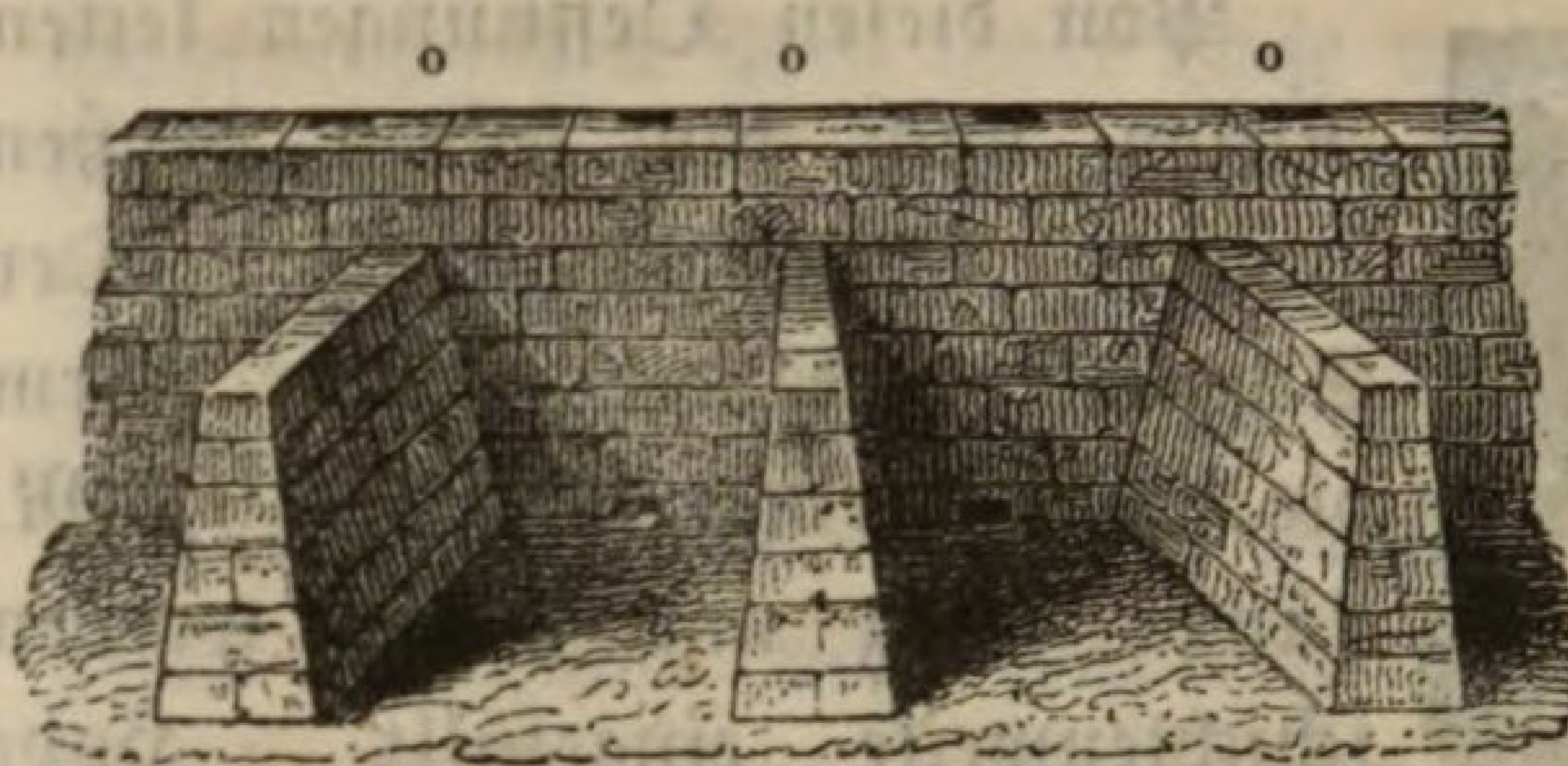


Fig. 539.

Gewöhnlich baut man aus trocknen Steinen eine vierte Mauer auf, welche das Stadel schließt und den Erzhaufen stützt. Der im ersten Stadel geröstete Stein kommt dann in das zweite u. s. w. Da sich bei diesen Röstungen eine beträchtliche Menge schwefelsaures Kupferoxyd bildet, welches meistens im Handel vortheilhaft abgesetzt werden kann, so wird dies Salz aus dem Stein von der dritten Röstung an, nach jedem Rösten ausgelaugt. Man bringt den Stein in große hölzerne Bottiche, die terrassenförmig über einander aufgestellt werden. Das Auslaugen wird hiebei methodisch eingerichtet, so daß die Lauge aus dem letzten Bottich so gesättigt abfließt, daß sie auf dem Feuer nur noch wenig eingedampft zu werden braucht, um zu krystallisiren. Die Abdampfkessel sind von Blei.

Der geröstete Stein wird nun in einem Schachtofen geschmolzen, welcher dem, worin die Erze verschmolzen werden, ähnlich, nur kleiner ist. Dabei werden Schlacken zugesetzt, um dadurch das Eisenoxyd aus dem Steine auszuziehen. Man erhält hiebei Schwarzkupfer, einen Stein und Schlacken. Der Stein ist sehr kupferreich und wird mit dem zweiten reichsten Steine von der vorigen Arbeit zusammen verarbeitet. Das Schwarzkupfer wird in Scheiben abgehoben; man besprengt nämlich das flüssige Kupfer mit wenig Wasser, wodurch es an der Oberfläche rasch erstarrt. Das Schwarzkupfer enthält etwa 95% Kupfer, 3—4% Eisen, 1% Schwefel und etwas Silber und Antimon.

§ 1067. Die Kupfererze enthalten oft so viel Silber, daß dasselbe mit Vortheil gewonnen werden kann. Bisweilen ge=

winnt man es aus dem Schwarzkupfer, manchmal aber aus den letzten gerösteten Steinen. Um das Schwarzkupfer zu entsilbern befolgt man die Methode der Saigerung; die Entsilberung des Metalls geschieht nach dem Amalgamations-Verfahren. Das Princip der Saigerung ist folgendes: Wenn man in einem Schachtofen Kupfer und Blei schmilzt, so bilden die beiden Metalle eine Legirung mit einander; wird die aus dem Ofen fließende Legirung rasch abgekühlt, so bleiben auch beide Metalle innig verbunden. Wird die feste Legirung aber allmählig wieder erhitzt, oder läßt man die geschmolzene sehr langsam erkalten, so trennen sich die beiden Metalle, das Kupfer scheidet sich mit etwas Blei verbunden im festen Zustande ab; das Blei, welches alles Silber aus dem Kupfer ausgezogen hat, fließt ab. Aus dem Blei wird das Silber durch Abtreiben gewonnen, das Kupfer wird raffinirt oder gaar gemacht.

Man schmilzt in einem kleinen Schachtofen 3 Th. Schwarzkupfer und 10—12 Th. Blei, wo möglich silberhaltiges, zusammen; oder man nimmt statt des Bleies auch silberhaltige Glätte. Die Legirung läßt man in gußeiserne Formen fließen, worin sie rasch abgekühlt und zu Scheiben geformt wird. Diese Scheiben, **D**, die Frischstücke oder Saigerstücke, müssen nun im

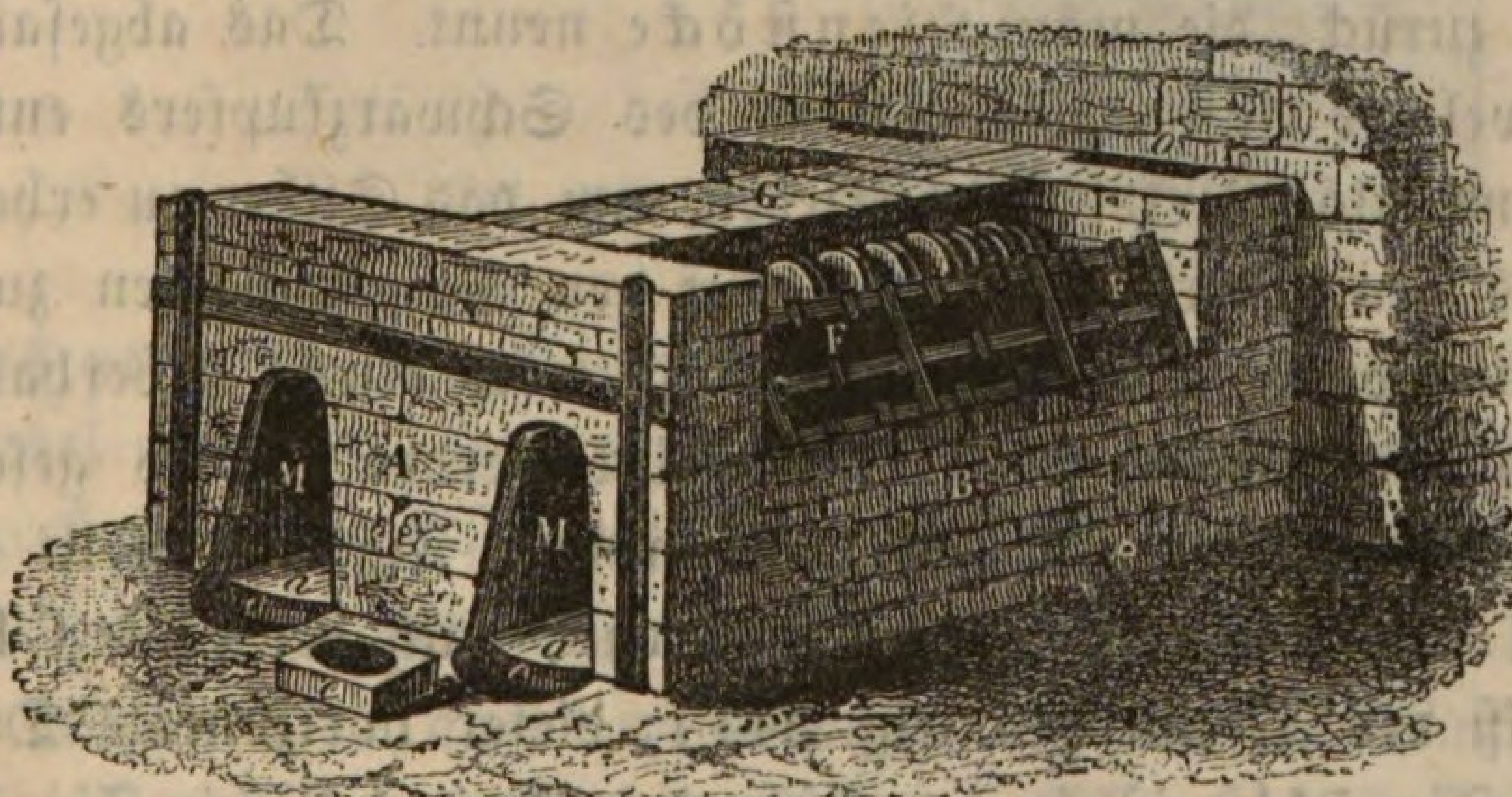


Fig. 540.

Saigerheerde erhitzt werden; man stellt sie in einer Reihe auf die beiden schwach gegeneinander geneigten gußeisernen Platten, die Saigerscharten (Fig. 540 und 541) die zwischen sich einen

kleinen Zwischenraum, die **Saigergasse** lassen, unter welcher sich der leere Raum M befindet, der in der Mauerung B angebracht ist, welche die eisernen Platten trägt. Die Frischstücke der Legirung D werden senkrecht auf die Saigerscharten gestellt und durch hölzerne Keile von einander gehalten. Die offene

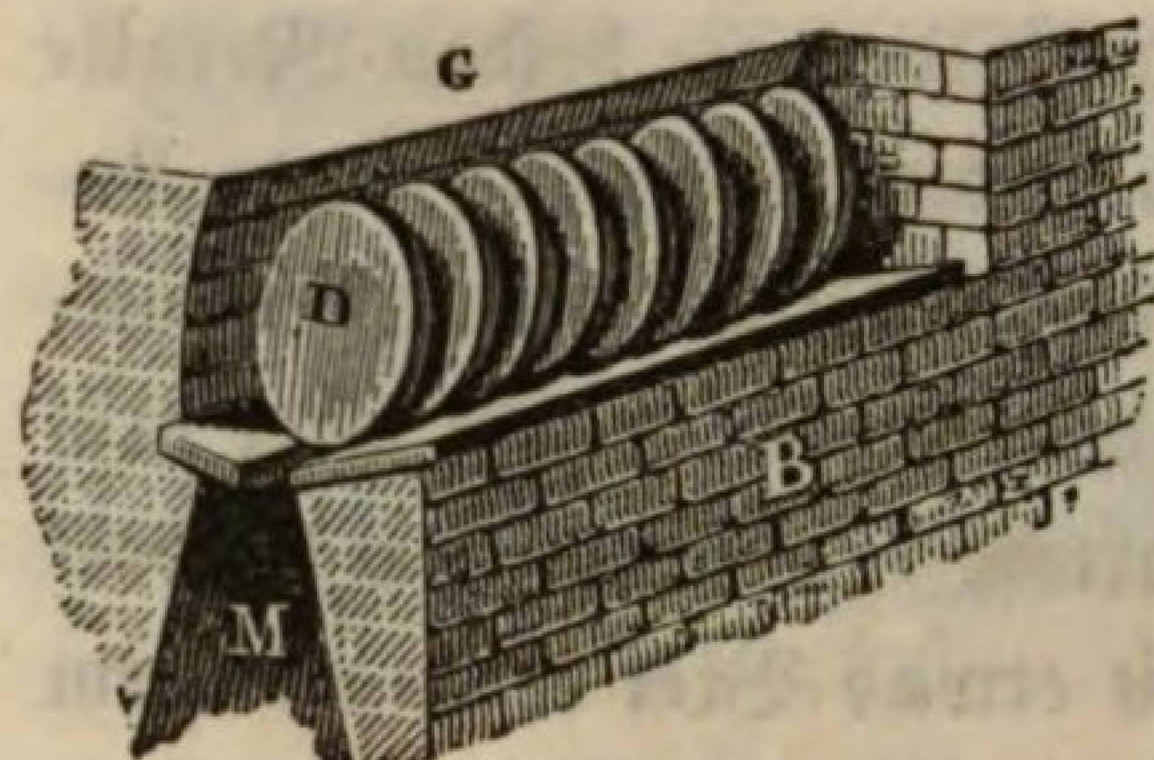


Fig. 541.

Seitenwand des Ofens wird durch Schwarzblechplatten F, F, geschlossen. Es werden nun Holzkohlen zwischen die Frischstücke geschüttet, und die hölzernen Keile zurückgezogen, an deren Stelle man Holz legt, was angezündet wird; durch die kleinen Schornsteine o, o in der Mauerung des Ofens wird der Zug des Ofens befördert. In dem Maaße wie die Temperatur steigt, fließt das leicht flüssigere Blei ab und gelangt durch die Rinne a, welche sich auf der Sohle des Raumes M befindet, nach dem Vortiegel c. Wenn sich dieser Tiegel mit Blei füllt, so schöpft man es mit einem Löffel aus und gießt es in die gußeiserne Form e, worin es zu liesenförmigen Scheiben, Werkblei, ausgegossen wird. Das Kupfer bleibt als eine halbgeflossene schwammige Masse mit etwas Blei verbunden auf den Saigerscharten zurück, die man **Kienstöcke** nennt. Das abgesaigerte Blei, welches fast alles Silber des Schwarzkupfers enthält, wird dann als Werkblei abgetrieben, um das Silber zu erhalten.

Aus den Kienstöcken, dem auf den Saigerscharten zurückgebliebenen porösen Kupfer, läßt sich noch etwas silberhaltiges Blei erhalten, wenn sie stärker erhitzt werden. Dies geschieht in einem besonderen Ofen, dem Darrofen. Fig. 543 stellt einen Vertikal-Durchschnitt dieses Ofens dar, nach der Linie CD im Grundriß des Ofens (in Fig. 544); dieser horizontale Durchschnitt (Fig. 544) ist in der Höhe der Linie AB (in Fig. 543) genommen. Endlich bietet Fig. 542 eine Ansicht des Ofens von der Vorderseite dar. Die Kienstöcke werden auf die Sohle des Ofens über die Rinnen F, F gelegt, die mit Holz gefüllt werden. Wenn das Brennmaterial brennt, so schließt man die Ofenthüre. Die kleinen Zuglöcher o, o, die in den Schornstein H

münden, befördern den Zug. Das ausfließende Blei wird bei dem starken Luftzutritte meistens zu Glätte oxydirt und fließt als solche in die Rinnen F hinab. Dabei oxydirt sich auch ein wenig Kupfer, was dann mit in die Glätte übergeht. Auf der Sohle bleibt nun Schwarzkupfer, was sein Blei und Silber

Fig. 542.

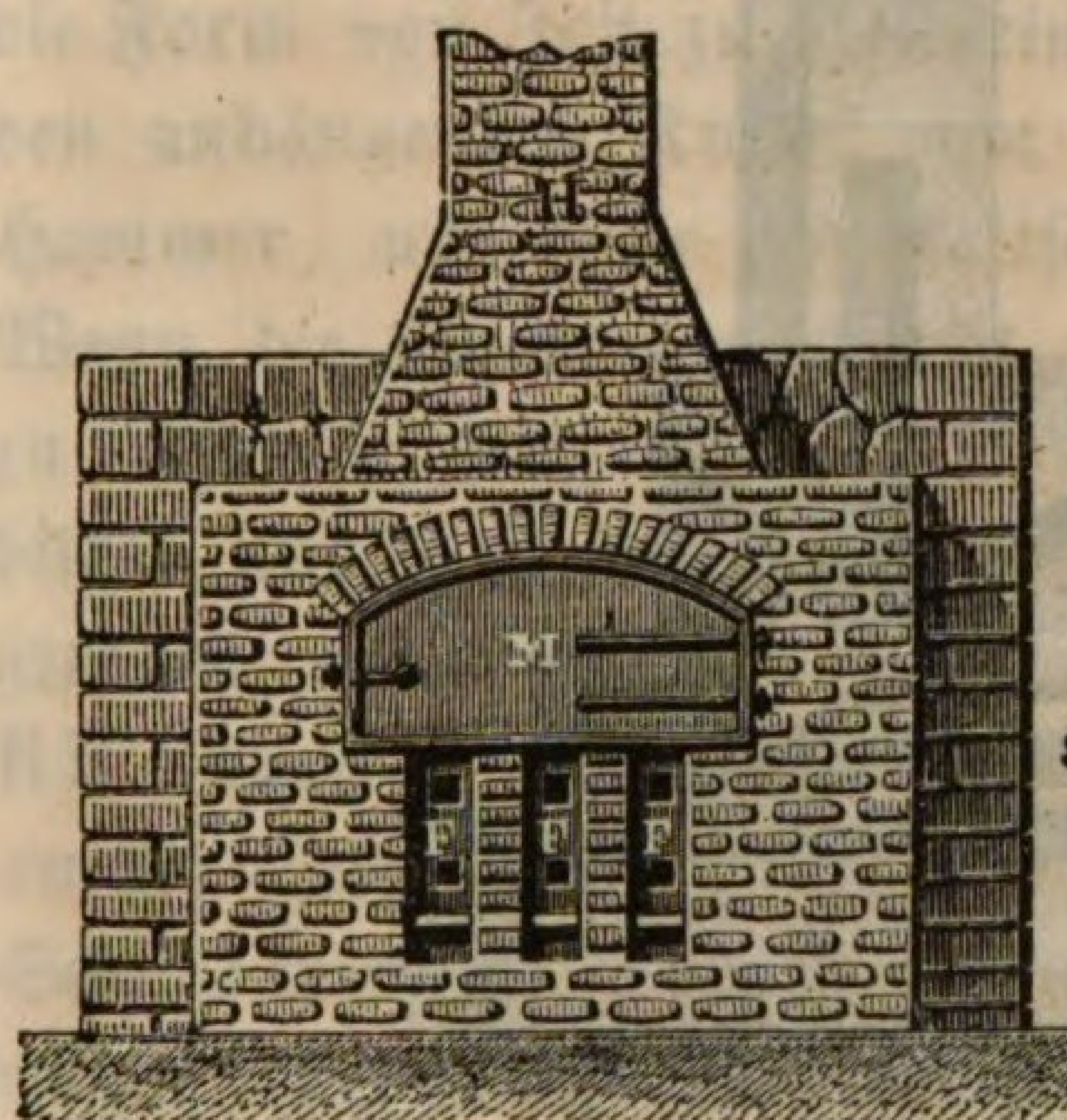
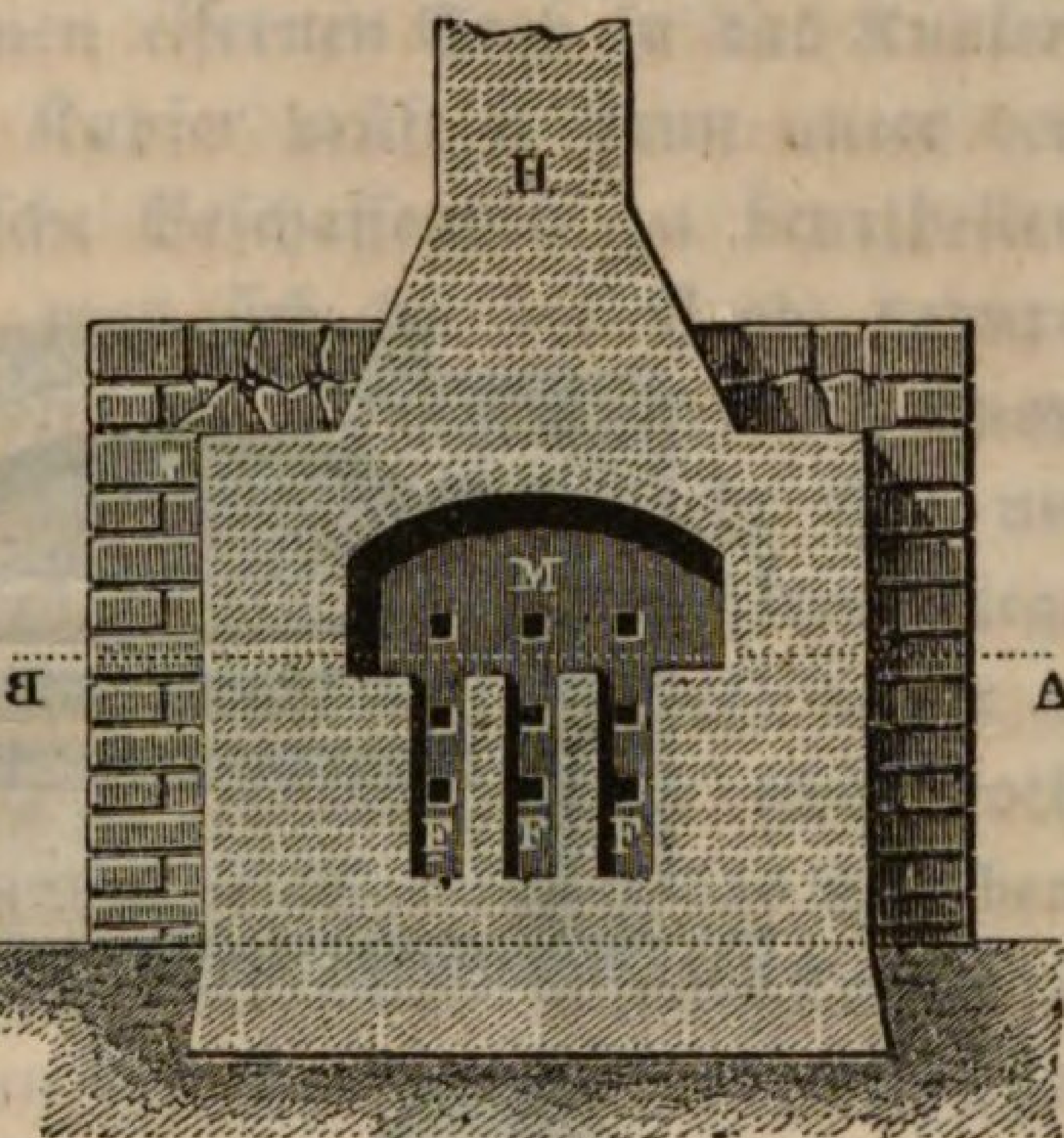


Fig. 543.



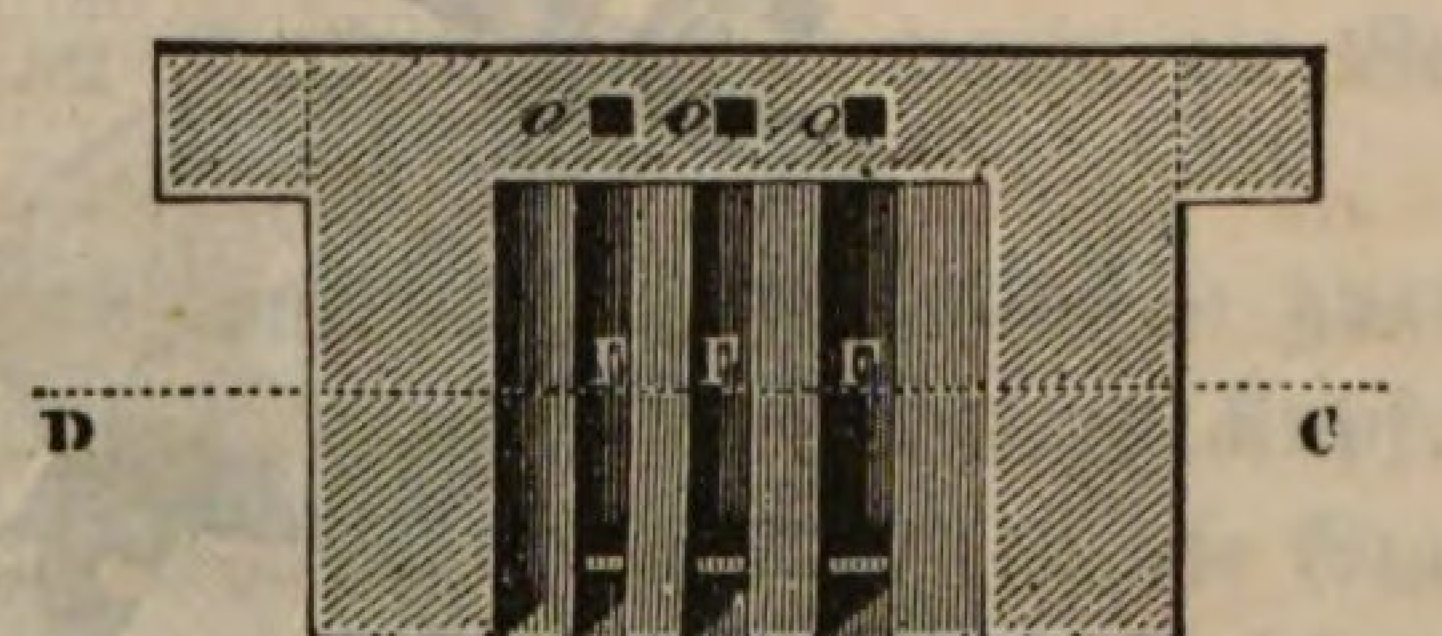


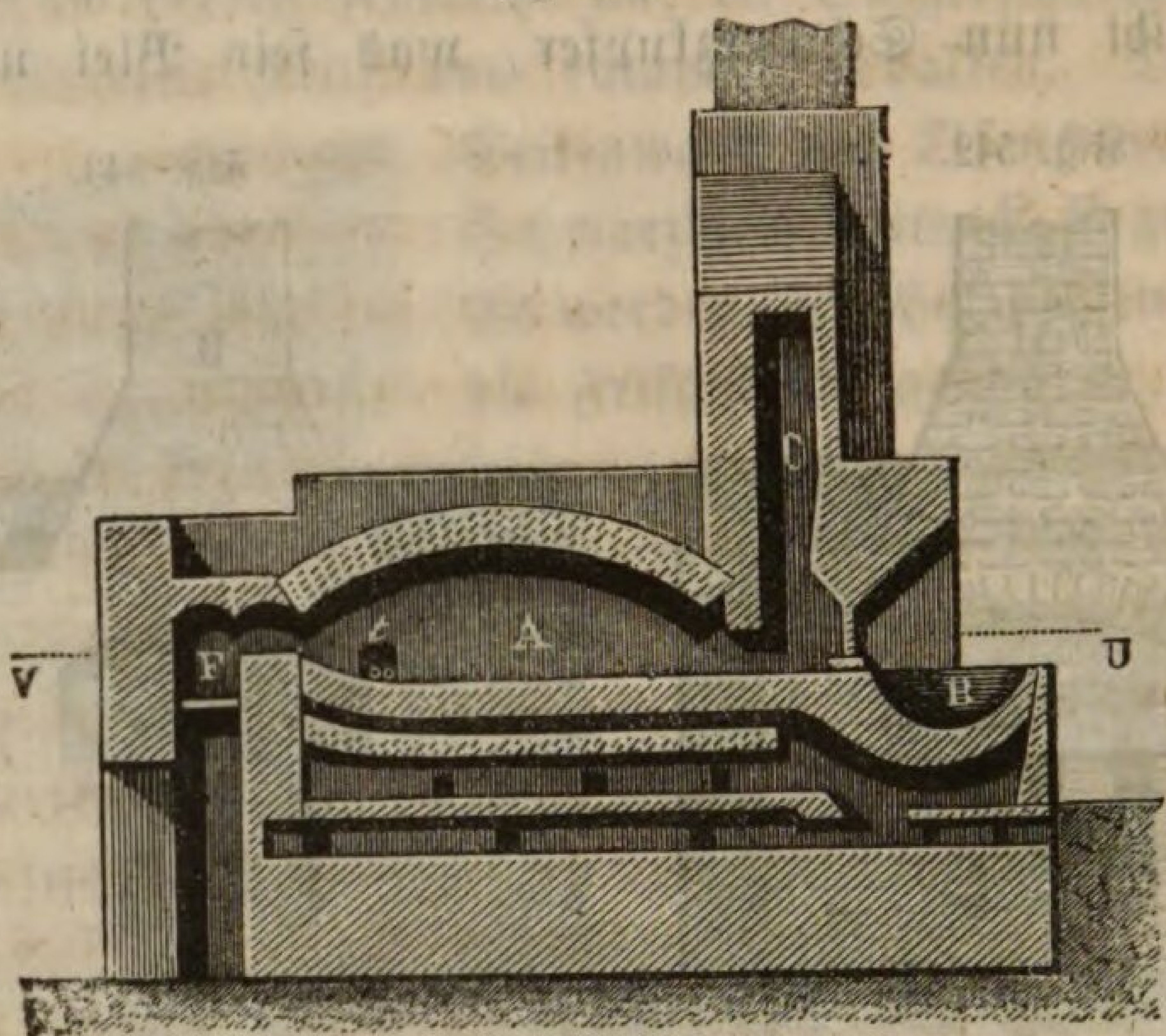
Fig. 544.

meistens verloren hat. Die silberreiche und kupferhaltige Glätte, die hiebei entsteht, setzt man zu, wenn das zu entsilbernde Schwarzkupfer mit Blei legirt werden soll, um die Frischstücke zur Saigerung zu erhalten.

§ 1068. Das aus dem Darrofen kommende Kupfer, die Darrlinge, muß nun von seinem letzten Bleigehalt befreit oder gaar gemacht werden. Dies Gaarmachen des Kupfers geschieht auf einem Gaarheerde, der einige Aehnlichkeit mit einem Treibheerde hat. Fig. 545 zeigt den Gaarheerd im Vertikal-Durchschnitt nach der Linie X Y des Grundrisses in Fig. 546. Dieser horizontale Durchschnitt in Fig. 546 ist nach der Linie V U

der Fig. 545 genommen. Auf dem Roste **F** wird mit Holz gefeuert; die Flamme zieht durch den Ofen **A** in den Schornstein **C** ab.

Fig. 545



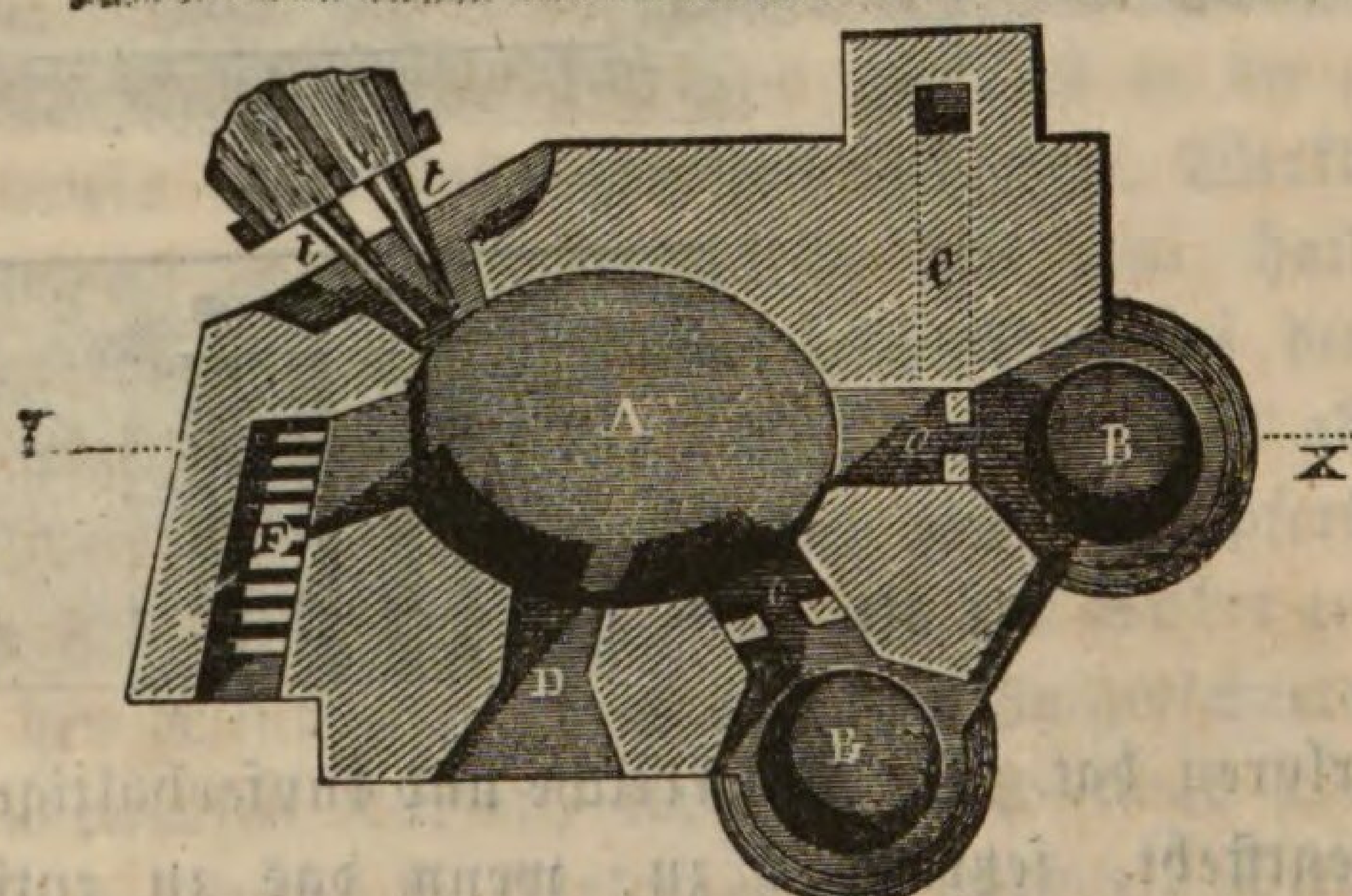


Fig. 546.

Die Darrlinge werden auf die Sohle des Ofens gesetzt, die aus Gestübbe besteht, was mit dem Stempel sehr fest gestampft ist. Die Oeffnung **D** dient zum Einsetzen der Darrlinge, sie wird nachher geschlossen. Wenn das Metall völlig geschmolzen ist, so läßt man auf seiner Oberfläche den Wind zweier Formen **tt** spielen, deren Düse mit kleinen rotirenden Scheibchen versehen sind, um den Wind zu brechen und ihn gleichförmiger über die ganze Oberfläche des geschmolzenen Metalls

zu vertheilen. Durch diesen Oxydationsproceß werden Schwefel, Blei und Eisen zuerst oxydirt; so entstehen Schlacken und Krätzen, die man durch die Thür A entfernt. Nach einiger Zeit ist das Kupfer von den fremden Metallen befreit; es bilden sich nun rothe Schlacken, die sehr reich an Kupferoxydul sind. Um den Gang der Gaare zu probiren, taucht der Arbeiter durch die Form von Zeit zu Zeit einen eisernen Stab in das Kupfer; den anhängenden Knopf vom Kupfer prüft er dann unter dem Hammer, um seine physikalische Beschaffenheit zu beurtheilen. Wenn die Gaare erreicht ist, was sich bei der Probe dadurch zu erkennen giebt, daß das Kupfer am Eisenstäbchen einen Knopf bildet und daß der Kupferspahn purpurfarbig, sehr fein und gezähnt erscheint, so wird das Kupfer in die äußeren Tiegel BB′ abgelassen. Man gießt etwas Wasser darauf, damit es an der Oberfläche erstarrt; die so gebildete blasige schön rothe Scheibe wird gleich abgehoben und dieses Verfahren, das Scheibenreißen oder Schleißen, fortgesetzt bis alles flüssige Kupfer in Scheiben abgehoben ist, die nun den Namen Rosettenkupfer führen. Dies Rosettenkupfer ist aber nicht schmiedbar, ein kleiner Gehalt des Kupfers an Oxydul zerstört darin die Geschmeidigkeit.

Bisweilen macht man das Schwarzkupfer theilweise gaar, bevor man es absaigert; man läßt dann das halbgaare Kupfer in kaltes Wasser fließen, wodurch es gekörnt wird. Diese Granalien werden dann im Schachtofen mit den bleiischen Substanzen geschmolzen, um die Saigerstücke zu erhalten. Auf diese Weise fällt die Legirung von Kupfer und Blei viel gleichförmiger aus, als wenn das Schwarzkupfer in Scheiben mit Blei geschmolzen wird. Nach dem Saigern und Darren kommt das Kupfer in den kleinen Gaarofen, den wir weiter unten beschreiben werden.

Die Entsilberung des Kupfers durch Amalgamation wird beim Silber beschrieben werden.

§ 1069. Wenn das Schwarzkupfer kein Silber enthält, so kommt es gleich in den kleinen Gaarofen. Fig. 547 zeigt diesen Ofen im Vertikaldurchschnitt; Fig. 548 giebt eine perspec-

tivische Ansicht desselben. Er besteht aus einem halbkugligen Tiegel oder Heerde C von etwa 0,2^{m} im Halbmesser, der innen mit Gestübbe bekleidet ist, welches aus 2 Th. Kohle und 1 Th. Thon besteht. Er hat einen Randaufsatz, worin sich eine Oeffnung A befindet, die durch ein Thürchen geschlossen werden kann. Dieser Aufsatz dient dazu, die Kohlen besser zusammenzuhalten. Wenn der Heerd gut hergestellt ist, so wird er mehrere Stunden gut abgewärmt und getrocknet, indem man ihn mit glühenden Kohlen anfüllt. Wenn er trocken ist, füllt man ihn mit frischen Kohlen, und legt auf diese, der Form T gegenüber, Stücke von Schwarzkupfer, worauf man den Wind anläßt. Der Heerd wird stets voll Kohlen erhalten; wenn das aufgelegte Schwarzkupfer eingeschmolzen ist, legt man neues auf die Kohlen. Der Abzugskanal i i′ gestattet den gebildeten Schlacken einen Abfluß. Es entweicht bei diesem Gaarmachen viel schweflige Säure und weiße Dämpfe von Antimonoxyd (da das Schwarzkupfer gewöhnlich Antimon enthält). Die ersten Schlacken enthalten viel Eisenoxydul und sind grün gefärbt. Die späteren sind dunkelroth und reich an Kupferoxydul.

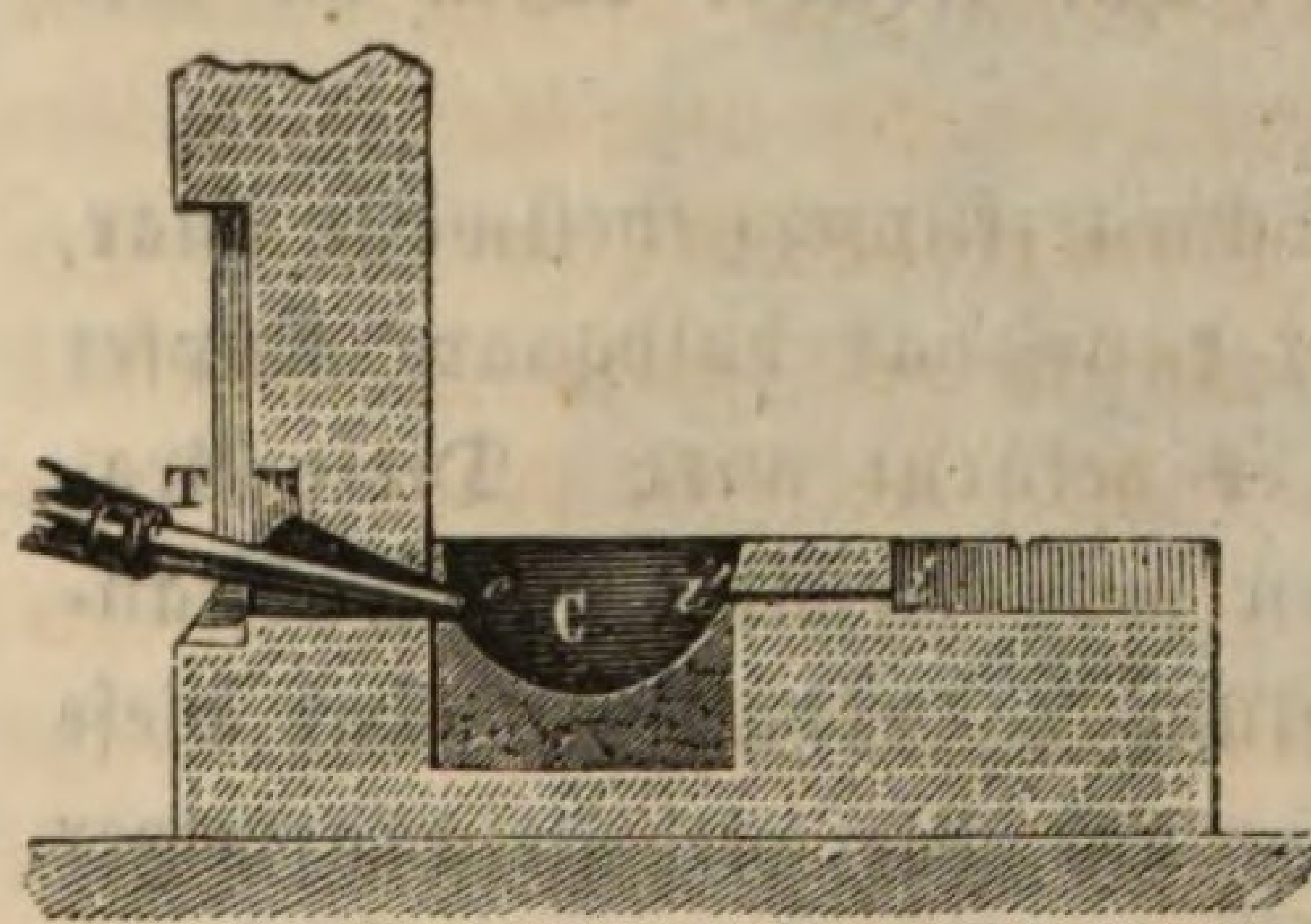


Fig. 547.

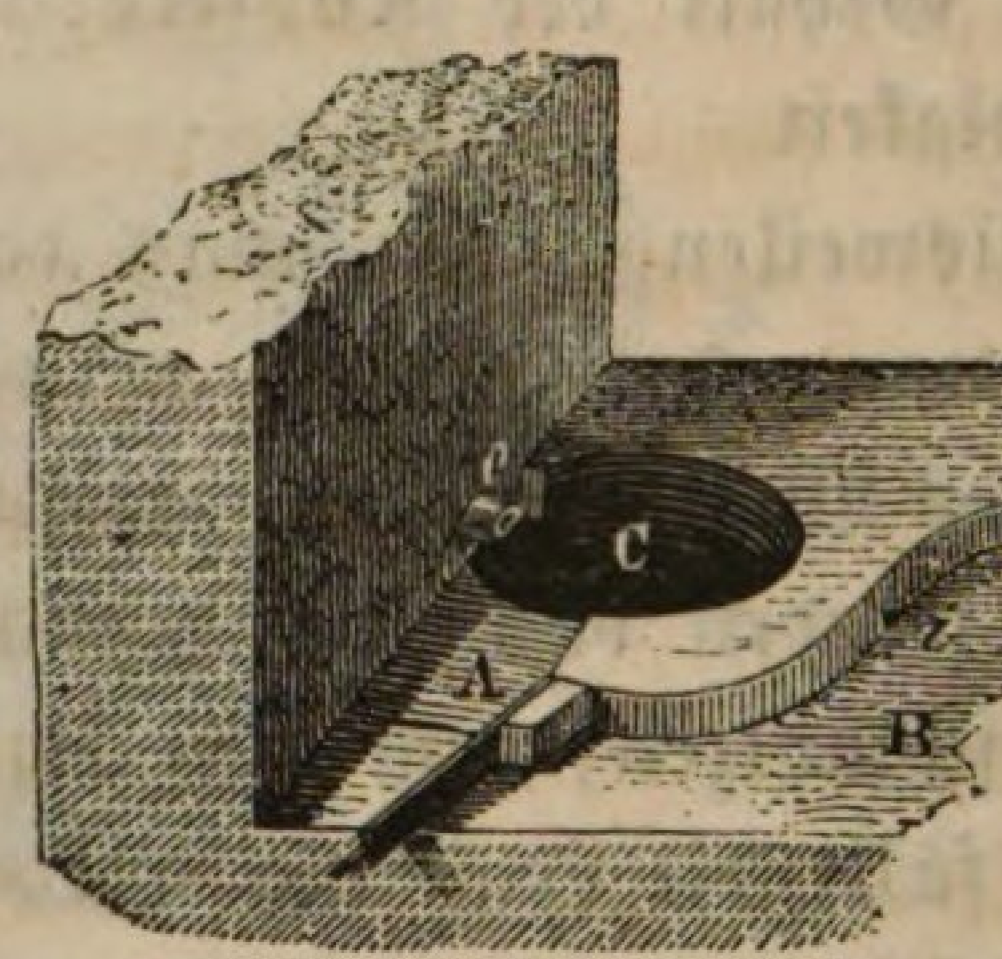


Fig. 548.

Wenn das zu einer Gaararbeit bestimmte Schwarzkupfer eingeschmolzen ist, so nimmt man von Zeit zu Zeit mit einem Eisenstäbchen, dem Gaareisen, eine Probe aus dem Kupfer und beurtheilt nach dem Aussehen der Probe den Gang der Gaare. Wenn sie vollendet ist, so wird der Wind abgestellt und ein Eimer voll Wasser auf den Heerd gegossen. Die Kohlen werden herausgezogen, die metallische Oberfläche des Kupfers frei ge=

macht, indem die Schlacken sorgfältig abgezogen werden. Wenn alles Fremdartige möglichst entfernt ist, so schüttet man etwas Wasser auf das Kupfer, hebt die erstarrte Decke als Rosette ab, und setzt dies fort, bis alles Kupfer zu Rosetten geformt ist. Das Gaarmachen dauert gewöhnlich 2 Stunden; 100 Th. Schwarzkupfer liefern etwa 75 Th. Rosettenkupfer; der Verlust beträgt also gegen 25%.

§ 1070. Das Rosettenkupfer hat noch nicht die Geschmeidigkeit des käuflichen verarbeiteten Kupfers. Um ihm diese zu geben muß man es einer letzten, aber sehr delikaten Arbeit unterwerfen, die einen sehr geübten Arbeiter erfordert. Auf den Kupferhütten wird diese Arbeit meistens nicht mehr ausgeführt, da dieselben das Kupfer als Rosettenkupfer abliefern, so daß sie in den Werkstätten, wo das Kupfer bearbeitet wird, ausgeführt wird. Die Rosetten werden in einem kleinen Ofen umgeschmolzen, welcher dem ganz ähnlich ist, der in Fig. 547 und 548 dargestellt ist und zum Gaarmachen des Schwarzkupfers dient. Wenn das geschmolzene Metall sich im Heerd angesammelt hat, so bedeckt man es mit kleinen Kohlen; nach einiger Zeit ist alles Kupferoxydul reducirt, und das Metall hat seine größte Geschmeidigkeit erlangt. Wenn der Arbeiter diesen Augenblick aber nicht richtig erfaßt, so verliert das Kupfer seine Geschmeidigkeit von neuem, indem es sich mit etwas Kohlenstoff verbindet. Sollte dieser Umstand eingetreten sein (was der Arbeiter leicht an den von Zeit zu Zeit genommenen Proben am Gaareisen erkennt), so entblößt er das Metall und läßt einige Augenblicke den Wind der Form auf das Metall spielen. Diese Arbeit wird fortgesetzt, bis der richtige Augenblick gekommen ist. Die Geschicklichkeit des Arbeiters besteht darin, ihn möglichst bald zu finden, weil die abwechselnde Wiederholung der Reduktion des Oxyduls und der Oxydation des Kohlenstoff im Kupfer beträchtlichen Verlust an Kupfer zur Folge hat. Das gereinigte Metall, welches nun hammergaar ist, wird in Barren oder andere beliebige Formen gegossen.

§ 1071. England producirte bisher über die Hälfte des verbrauchten Kupfers. Seine wichtigsten Kupferminen liegen in

Devonshire und Cornwallis; die wichtigsten Kupferhütten liegen in Wales; außer den einheimischen Kupfererzen werden dort auch viele fremde Kupfererze verschmolzen, die aus Chili, Peru, Cuba, Neu-Seeland, Norwegen u. s. w. kommen.

Die in Wales verschmolzenen Erze lassen sich je nach ihrem Kupfergehalt und nach ihrer chemischen Zusammensetzung in mehrere Klassen theilen:

1) Kupferkies, gemengt mit Eisenkies; sehr wenig Kupfer im oxydirten Zustande enthaltend. Die Gangart ist Quarz oder erdige Masse. Der Gehalt an Kupfer schwankt zwischen 3—15%.

2) Kupferkies von ähnlicher Zusammensetzung wie der vorige, aber reicher an Kupfer, nämlich 15—25%.

3) Kupferkies mit sehr wenig Eisenkies und andern für das Kupfer schädlichen Substanzen, aber reicher an oxydirtem Kupfer. Die Gangart ist im Wesentlichen quarzig. Der Gehalt ist 12—20%.

4) Das Erz enthält hauptsächlich oxydirte Kupferverbindungen, gemengt mit Kupferkies und Buntkupfererz. Die Gangart ist quarzig. Der Gehalt steigt von 25 auf 45%.

5) Oxydirtes sehr reiches Erz, frei von Schwefelmetallen und schädlichen Substanzen. Die Gangart ist quarzig. Sie enthalten 60—80% Kupfer, theils gediegen, theils Oxydul, theils als kohlensaures Oxyd. Diese Erze kommen hauptsächlich aus Chili.

§ 1072. Der Hüttenproceß beginnt bei den Erzen erster Klasse. Diese Erze werden in großen Reverberiröfen zuerst geröstet. Fig. 550 stellt einen solchen Ofen im Grundriß dar; Fig. 549 zeigt ihn im Aufriß nach einem Vertikaldurchschnitt nach der Linie **XY** im Grundriß Fig. 550. Die Sohle des Ofens ist 7 Meter lang und 7 Meter breit; sie ist aus feuerfesten Ziegeln gebaut. Das Gewölbe senkt sich vom Feuerraume **F** rasch abwärts gegen **R** zu, wo die Gase in einen hohen Schornstein geführt werden. Vier Thüren p, auf den beiden Seiten des Ofens, dienen als Arbeitsthüren. Die Oeffnung o in der Nähe der Feuerbrücke (oder des Altar's), gestattet den Zutritt der

zur Röstung erforderlichen frischen Luft; ein Schieber dient als Regulator. In der Sohle finden sich unmittelbar vor den Arbeitsthüren vier rechtwinklige Oeffnungen r. Während der Röstung sind sie durch gußeiserne Platten verschlossen; sie dienen dazu, die geröstete Masse aus dem Ofen zu bringen. Im Ofengewölbe befinden sich zwei große Fülltrichter aus Eisenblech zum

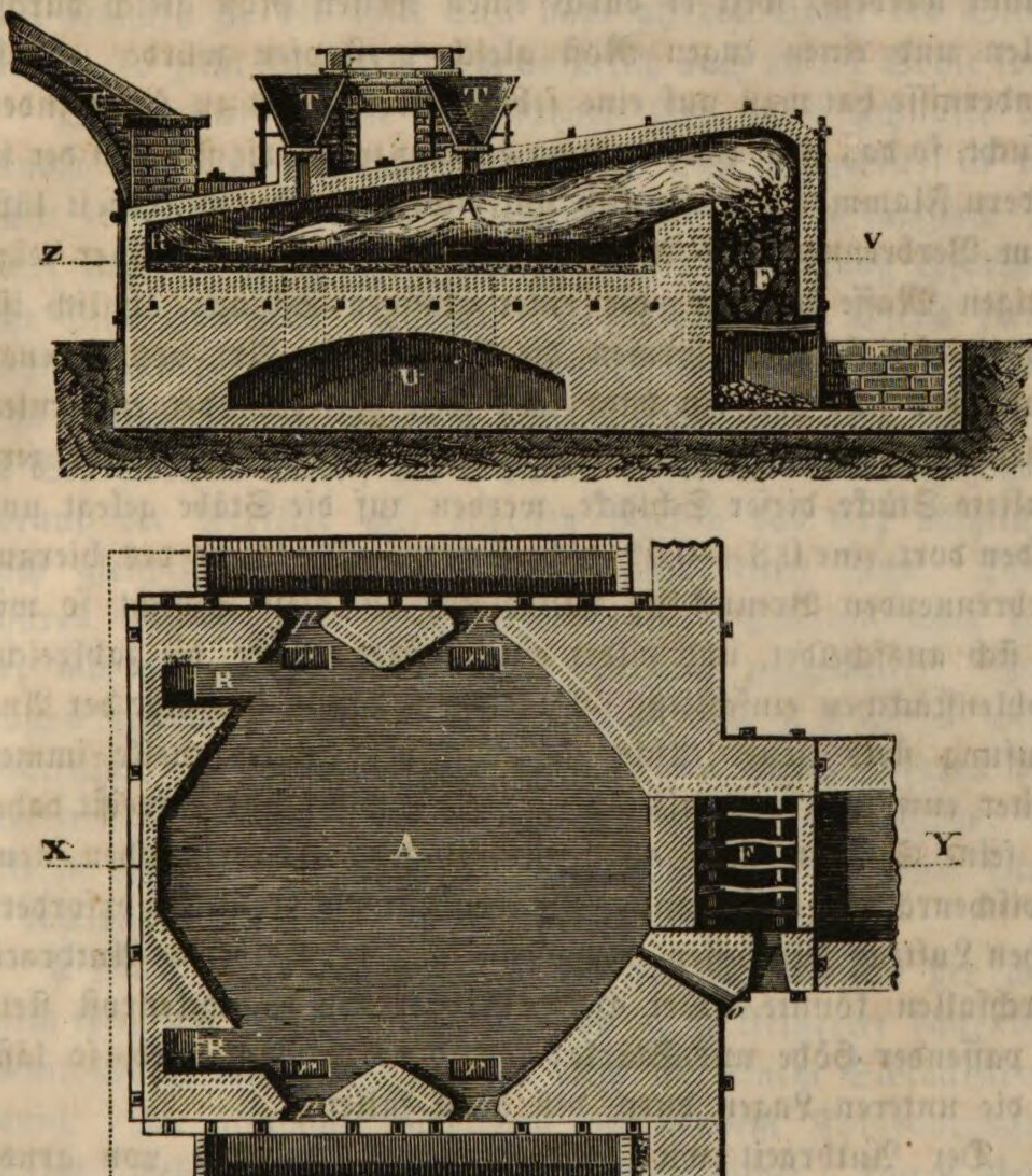


Fig. 549 und 550.

Einbringen des Erzes. In diesem Fülltrichter ist ein Schieber, den man nur aufzuziehen braucht, damit das Erz in den Ofen herabfällt.

Als Brennmaterial für die Röstung, wie für die Schmelzung,

dient Anthracit-Grus aus Wales. Dieser Anthracit brennt nur schwierig und ohne Flamme, er zerspringt in der Hitze und zerfällt ganz zu Staub. Bei gewöhnlicher Verbrennung kann er also nicht die lange Flamme liefern, welche erforderlich ist, um einen Flammofen von 7 Meter Länge gehörig zu heizen. Ferner kann er auch nicht auf einem gewöhnlichen Rost gebrannt werden, weil er durch einen weiten Rost gleich durchfallen und einen engen Rost gleich verstopfen würde. Diese Hindernisse hat man auf eine sehr geistreiche Art zu überwinden gesucht, so daß eine Verbrennung erlangt wird, die sich von der in andern Flammöfen wesentlich unterscheidet. Der Anthracit läßt beim Verbrennen eine Asche, die in starker Hitze zu einer teigartigen Masse schmilzt, die einer glasigen Schlacke ähnlich ist. Aus dieser Schlacke formen die Heizer eine Art von irdenen Rost, der nur von ein paar sehr weit von einander entfernten Eisenstäben getragen wird. Mehr oder weniger große und zerspaltete Stücke dieser Schlacke, werden auf die Stäbe gelegt und bilden dort eine 0,3—$0,4^{m}$ dicke Schicht. Die Asche des hierauf verbrennenden Brennstoffs hängt sich an diese Schicht so wie sie sich ausscheidet, und bildet eine flockige Masse, die zahlreiche Kohlenstückchen einschließt. Da diese Schlacke in Folge der Anhäufung stets neuer Asche sich von der Wärmequelle immer weiter entfernt, so erkaltet die untere Schicht und zerreißt dabei in feine Spalten nach allen Richtungen. So entstehen neue Zwischenräume, weit genug, um den zur Verbrennung erforderlichen Luftzug zuzulassen, ohne daß aber der pulverige Anthracit durchfallen könnte. Der Heizer erhält den Schlackenrost stets in passender Höhe und Stärke; sobald er zu hoch wird, so läßt er die unteren Lagen durch den Rost fallen.

Der Anthracit wird mit ¼ seines Gewichts von grusförmiger fetter Steinkohle gemengt, die durch ihr Aufblähen und Zusammenbacken in der Hitze in der Masse des Brennmaterials die gehörige Porosität unterhält. Der Anthracit liegt etwa 0,3 Meter dick über dem Schlackenroste. Die Luft durchdringt diese Schicht an einer Menge von Punkten; ihr Sauerstoff wird vollständig in Kohlenoxydgas verwandelt, was

nun mit Stickgas gemengt den Ofen erfüllt. Es verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der kalten Luft, die durch die Oeffnung o eintritt, so wie durch die kleinen Löcher, welche in den Arbeitsthüren angebracht sind, so daß der ganze Arbeitsraum des Ofens mit einer langen Flamme von Kohlenoxydgas erfüllt wird, die in Berührung mit überschüssigem Sauerstoff der Luft brennt; da die kalte Luft nahe an der Sohle des Ofens eintritt, so zieht sich ihr Strom natürlich auch an der Sohle fort.

Das auf der Sohle ausgebreitete Erz findet sich also beständig von einer Schicht oxydirender Luft umgeben, in der Nähe einer Masse von brennbarem Gas, welches langsam an seiner unteren Fläche verbrennt und die zur Röstung erforderliche Hitze entwickelt. Sobald eine Füllung des Ofens fertig geröstet und herausgezogen ist, beginnt ohne Unterbrechung die neue Füllung. Jede Füllung beträgt 3500 Kil.; dies Erz liegt im Sturztrichter bereit, der Schieber desselben wird aufgezogen, worauf der Arbeiter mit eisernen Rechen das Erz möglichst rasch gleichförmig auf der Sohle auszubreiten sucht. Diese Thüren werden dann geschlossen. Nach 2 Stunden wird das Erz mit eisernen Krücken zum erstenmal umgewandt. Das Rösten dauert im Ganzen 12 Stunden; alle 2 Stunden wird umgerührt. Dann öffnet man die Löcher r, durch Abheben der gußeisernen Platten, und harkt alles Erz in die Löcher; es fällt in den unteren Raum U; nach gehörigem Erkalten wird es von da in die Schmelzöfen gebracht.

§ 1073. Der Schmelzofen ist ein Flammofen, der mit einem Gemenge aus ⅔ Anthracit und ⅓ zerkleinerter backender Steinkohle geheizt wird, welches auch auf einem Schlackenrost brennt. Die Flamme wird von brennendem Kohlenoxydgas gebildet, welches sich in der Kohlenschicht bildet. Durch Verstärkung des Zuges steigt hier die Temperatur höher als im Röstofen. Fig. 552 stellt einen horizontalen Durchschnitt des Ofens dar und Fig. 551 einen vertikalen Durchschnitt. Die Heerdsohle besteht aus Schlacken; sie hat bei B eine Vertiefung, die eine Art von innerem Becken bildet. Das geröstete Erz wird mit etwas reicher Schlacke von früheren Schmelzungen

und mit rohen nicht geröstetem Erz der dritten Klasse versetzt und verschmolzen. Als Flußmittel für die Schlacken setzt man

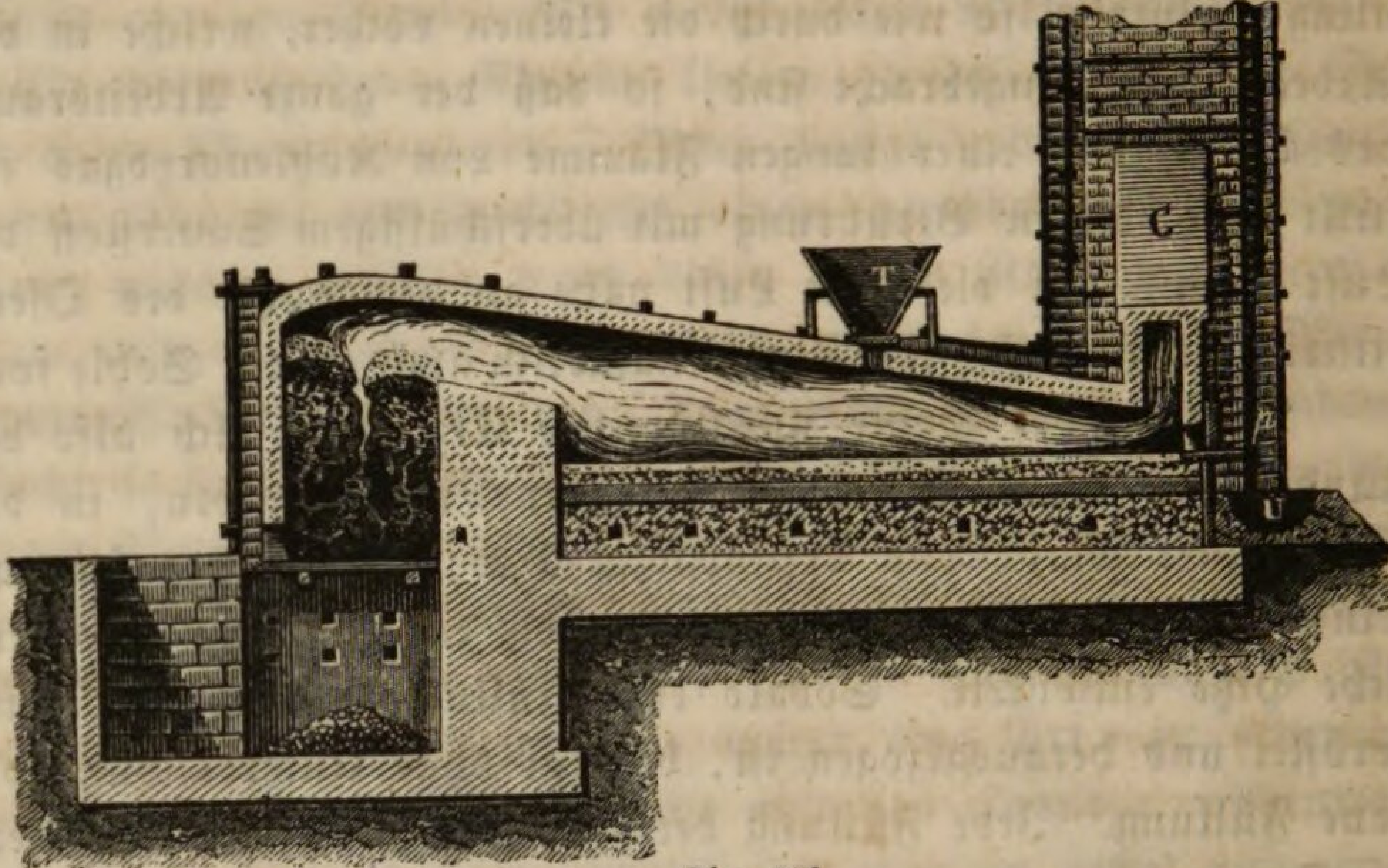


Fig. 551.

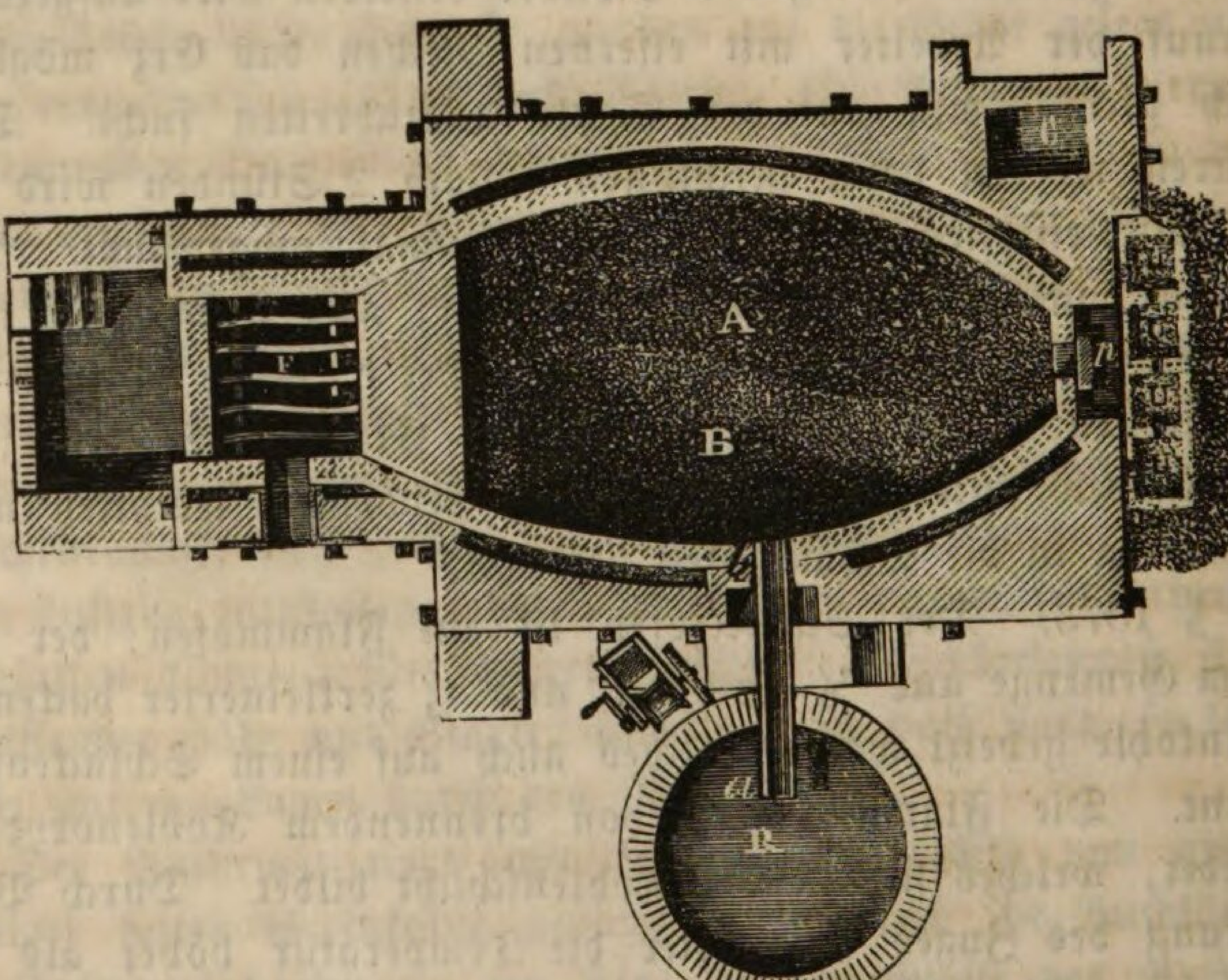


Fig. 552.

etwas Flußspath zu. In der hohen Temperatur wirken die Schwefelmetalle und die Oxyde auf einander; das Kupfer verbindet sich hauptsächlich mit dem Schwefel, das Eisen mit dem

Sauerstoff und geht als Oxydul in die Schlacken. Außerdem wirkt der Sauerstoff der Oxyde auf den Schwefel der Schwefelmetalle, wodurch sich schweflige Säure entwickelt. In 4 Stunden ist die Arbeit vollendet. Die Produkte der Schmelzung sind: ein Stein, der die größte Menge des Kupfers als Schwefelkupfer enthält nebst etwas Schwefeleisen; eine Schlacke, die sehr reich an Eisenoxydul ist und viele Quarzstückchen eingestreut enthält, welche ihr ein schmutziges Ansehn ertheilen. Der Arbeiter zieht durch die Thür p mittelst eines Rechens die Schlacken heraus. Diese Schlacken fallen in die rechteckigen Vertiefungen U, die in Sand angelegt sind, worin sie sich formen. Zugleich wird ein Abstichloch geöffnet, welches am Boden des inneren Beckens B mündet, der Stein fließt dadurch in einem dünnen Strahle aus und gelangt durch die Rinnen ab in einen mit Wasser gefüllten Behälter R aus Eisenblech, wo er sich in sehr feine Körner zertheilt.

Der von dieser Schmelzung fallende Stein wird wegen seiner Farbe Bronzestein genannt; er enthält 33% Kupfer. Die reichsten Stücke werden beim Schmelzen von geröstetem Erz zugeschlagen; die armen Stücke werden über die Halden gestürzt.

§ 1074. Der Bronzestein wird von neuem und zwar sehr stark geröstet; dann wiederum geschmolzen. Da die Substanz beim Rösten ihren meisten Schwefel verloren hat, so kann man nicht vermeiden, daß ein Theil des Kupfers als Oxydul in die Schlacke geht. Da diese Schlacken aber nicht fortgeworfen werden, so hat dies keinen Nachtheil. Der Röstofen für den Bronzestein ist dem Erzröstofen ähnlich. Die Röstarbeit wird auf dieselbe Weise wie dort geleitet; nur gegen das Ende wird stärkere Hitze gegeben. Die Röstpost beträgt 4500 Kil., das Rösten dauert 36 Stunden; während dieser Zeit wird die Masse häufig mit Krücken umgewandt. Zuletzt läßt man sie durch die Löcher r herabfallen.

Der geröstete Bronzestein wird mit Kupfererzen der vierten Klasse verschmolzen, nämlich mit solchen Erzen, die sehr wenig Kies und viel oxydirtes Kupfer enthalten. Man giebt dabei einen Zuschlag von sehr reichen Schlacken, die bei dem später

zu beschreibenden Gaarmachen des Rohkupfers fallen, und von Glühspänen aus den Kupferwalzwerken. Der Schmelzofen ist dem sehr ähnlich, worin die gerösteten Erze geschmolzen werden; die Heerdsohle hat aber keine besondere Vertiefung. Die Heizung geschieht auf dieselbe Weise, aber man sucht die Hitze zu steigern; die Arbeit dauert 2 Stunden länger. Man sucht die Beschickung so einzurichten, daß das Schwefeleisen durch den Sauerstoff der Metalloxyde oxydirt und so fast völlig in die Schlacken übergeführt wird; während sich das Kupfer mit dem übrigen Schwefel verbindet und so den Stein bildet. Vorzüglich nach eingetretener Schmelzung wirken die Substanzen auf einander, indem eine doppelte Zersetzung zwischen dem Schwefeleisen und dem Kupferoxyde eintritt, wobei sich nur sehr wenig schweflige Säure entwickelt. Gegen das Ende der Arbeit rührt der Arbeiter alles noch einmal mit der Krücke gut durch einander; dann wird das Feuer verstärkt, damit sich die Masse gehörig scheiden kann. Das Abstichsloch wird nun geöffnet. Der Stein fließt zuerst aus und wird in Rillen aufgefangen; es folgt dann eine sehr leichtflüssige Schlacke. Diese wird in reiche und arme geschieden; aus der reichen wird durch eine besondere Arbeit Kupfer von bester Qualität gewonnen; die arme Schlacke wird bei einer neuen Schmelzung von geröstetem Bronzestein zugesetzt.

Der hier gefallene Stein ist von weißgrauer Farbe, bisweilen schwach bläulich. Man nennt ihn weißen Stein. Er enthält gegen 73% Kupfer, und nähert sich in seiner Zusammensetzung sehr dem Halbschwefelkupfer Cu^2S; meistens enthält er aber noch etwas Schwefeleisen.

Die reichen Schlacken von dieser Schmelzung werden in einem Flammofen mit rohen oxydirten Erzen der dritten Klasse verschmolzen. Diese Erze enthalten sehr wenig schädliche Stoffe, aber Schwefel genug, um das Kupfer der Schlacken in Schwefelkupfer zu verwandeln und in den Stein überzuführen. Dieser Stein wird dann wie die gewöhnlichen Steine behandelt.

§ 1075. Der weiße Stein wird nun einer Arbeit unterworfen, die hauptsächlich bezweckt den Schwefel, der bisher als Concentrationsmittel für das Kupfer diente, in Form von schwefli-

ger Säure fortzuschaffen, dann aber auch die Abscheidung von andern Beimengungen des Kupfers, wie von Arsenik, Eisen, Nickel, Kobalt und Zinn zu bewirken, entweder durch Verflüchtigung unter Mitwirkung von Sauerstoff oder durch Verschlackung bei gleichzeitiger Mitwirkung von Sauerstoff und Kieselsäure. Man erreicht dies Ziel durch zwei auf einander folgende Operationen, die in demselben Ofen ausgeführt werden: 1) durch die direkte Einwirkung der Luft auf die Substanz, die zuerst auf einer Temperatur erhalten wird, die der Schmelzhitze sehr nahe liegt und endlich tropfenweise abschmilzt; dies ist das Rösten des Steins; 2) durch die Einwirkung des vielen gebildeten Kupferoxyduls auf die durch Rösten nicht zersetzten Kiese. Die beiden Produkte der Arbeit sind das Rohkupfer, was reiner ist als das Schwarzkupfer des Continents und eine sehr kupferreiche Schlacke, die beim Schmelzen von geröstetem Bronzestein zugeschlagen wird.

Die Arbeit wird in einem Flammofen ausgeführt, der den anderen Schmelzöfen ähnlich ist, aber mit einer Seitenthür versehen ist, durch die man den Stein einsetzt. Der Stein, der ziemlich beträchtliche Platten bildet, wird in Haufen auf die Sohle geschichtet; man setzt noch von den sehr reichen oxydirten Erzen der fünften Klasse zu. Die Schmelzpost beträgt etwa 3000 Kil. Nach einer halben Stunde beginnt die Schmelzung. In 4 Stunden ist die ganze Schmelzung, die man nicht zu beschleunigen sucht, beendigt. Die ganze Masse wird nun auf der Heerdsohle in dem halbbreiförmigen Zustande gut gemengt, wobei dieselbe durch das entweichende Gas der schwefligen Säure stark aufwallt, während sich die Oxyde und Schwefelmetalle wechselseitig zersetzen. Man läßt die Temperatur etwas sinken, um diese Zersetzung etwas in die Länge zu ziehen. Nach 11 Stunden hört in Folge der starken Abkühlung die Entwickelung der schwefligen Säure auf; man verstärkt nun das Feuer, wodurch die Masse wieder flüssiger und die Zersetzung vollendet wird. 18 Stunden nach Beginn der Arbeit hält die Masse nur noch sehr wenig Schwefel. Der Schmelzer steigert nun die Temperatur möglichst hoch, damit alles hinreichend flüssig wird, um

sich gut scheiden zu können. Nach 24 Stunden wird von der geschmolzenen Masse mit dem Rechen aller Schaum abgezogen, worauf das Rohkupfer in Sandformen abgestochen wird. Die so erhaltenen nicht sehr dicken Gußstücke sind an ihrer Oberfläche ganz blasig; weshalb man dies Kupfer Blasenkupfer nennt. Die Schlacken enthalten 20% Kupfer.

§ 1076. Das Rohkupfer muß nun gaar gemacht werden. Hiebei wird gar nichts zugesetzt; der Sauerstoff der Luft, die kieseligen Substanzen in der Sohle, in den Ofenwänden und in dem Sande, welcher den Rothkupfer-Gußstücken anhängt, wirken allein dabei mit. Der Gaarofen ist wenig verschieden von anderen Schmelzöfen; nur ist der Heizgrund tiefer, damit man den Brennstoff höher schichten kann; auch der Arbeitsraum ist geräumiger. Man schichtet auf der Sohle bis gegen 10,000 Kil. Rohkupfer in einem Haufen bis zur Wölbung des Ofens auf. Die Arbeit dauert 24 Stunden, die Beschickung des Ofens mit einbegriffen; während der ersten 18 Stunden hat der Arbeiter nichts anders zu thun, als das Feuer zu leiten. Das Kupfer schmilzt allmählig, während es zugleich dem oxydirenden Einfluß der Luft ausgesetzt ist. Das gebildete Kupferoxydul wirkt theils unmittelbar, theils nach seiner Verbindung mit Kieselsäure; es bildet sich eine Schlacke, in die nun außer dem darin vorherrschendem Kupferoxydul, Cu^2O, die Oxyde aller fremden Metalle eingehen.

Nach 22 Stunden ist das Kupfer völlig von Schwefel und fremden Metallen befreit; die Schlacken werden vollständig vom schmelzenden Kupfer abgezogen, und das Kupfer entspricht jetzt ganz dem Rosettenkupfer der Hütten des Continents; seine Geschmeidigkeit ist nämlich durch einen Gehalt an Kupferoxydul zerstört. Man sucht nun auf den englischen Hütten sogleich hammergaares Kupfer zu erhalten, indem man auf das Metallbad 4—5 Schaufeln voll Holzkohle wirft, die sich sogleich über das ganze Metall ausbreitet. Man taucht dann eine dicke Stange von grünem Birkenholz in das Metall; die so veranlaßte plötzliche Gasentwickelung bewirkt ein starkes Aufwallen der Masse, und beschleunigt so die Wirkung der aufgeschütteten Kohlen.

Nach 20 Minuten langem Kochen nimmt man mit einer Barrenform, die an einer eisernen Stange befestigt ist, eine Probe heraus. Der so erhaltene kleine Kupferbarren wird auf den Ambos in Bezug auf seine Geschmeidigkeit geprüft. Sobald das Kupfer die gehörige Geschmeidigkeit besitzt und sich also als hammergaar zu erkennen giebt, so schreitet der Schmelzer rasch zum letzten Abschäumen, um alle noch auf dem Metall schwimmende Kohle, so wie auch die wenige gebildete Schlacke zu entfernen. Das Kupfer wird dann mit Kellen ausgeschöpft und in Formen gegossen.

Cementkupfer.

§ 1077. Die Gewässer, welche sich durch Kupfererzgruben hindurchziehen oder zum Schlämmen und Waschen gerösteter Kupfererze gedient haben, enthalten oft eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd; aus diesen scheidet man das Kupfer durch metallisches Eisen ab. Man leitet diese Gewässer in große Becken, auf deren Boden man Eisenbarren, Bleche oder Eisenabfälle bringt. Das Kupfer wird so als ein krystallinisches Metallpulver gefällt, und eine entsprechende Menge von Eisen geht dafür in Lösung. Dies Kupfer nennt man Cementkupfer; es wird auf ganz ähnliche Weise wie das Schwarzkupfer gaar gemacht.

Legirungen des Kupfers.

Legirungen aus Kupfer und Zink.

§ 1078. Das Kupfer eignet sich nicht wohl zum Guß, weil es häufig blasig wird. Durch Legirung mit etwas Zink erhält man ein Metall, was dies Hinderniß nicht darbietet, was zugleich härter ist und sich auf der Drehbank leicht bearbeiten läßt. Die rothe Farbe des Kupfers wird dadurch blasser und gelber, bei gewissen Verhältnissen goldgelb, bei noch größerem Zinkgehalt hellgelb, und wenn das Zink überwiegt, ist die Legirung grauweiß. Die am häufigsten technisch angewandte unter den

verschiedenen Legirungen ist das Messing, welches ungefähr ⅔ Kupfer und ⅓ Zink enthält. Andere Legirungen ähnlicher Art, bekannt unter dem Namen: Tombak, Similor oder Manheimer Gold, Prinzmetall, Chrysocale, u. s. w., enthalten außer Kupfer und Zink auch mehr oder weniger Zinn, auch wohl Blei.

Tombak (ursprünglich chinesisch und Weißkupfer bedeutend) nennt man eine Legirung von 10—14 Th. Zink mit 90—86 Th. Kupfer, das sogenannte rothe Messing oder Rothguß, was hauptsächlich zu Schmucksachen angewendet wird, die vergoldet werden sollen. Das unächte Blattgold oder der Goldschaum hat eine ähnliche Zusammensetzung. Das Similor oder Manheimer Gold enthält 10—12% Zink und 6—8% Zinn. Das Chrysocale besteht aus 6—8% Zink und 6% Zinn. Die Statuen von Versailles sind aus folgender Legirung gegossen:

Kupfer	91
Zink	6
Zinn	2
Blei	1

In hoher Temperatur verlieren diese Legirungen einen Theil ihres Zinks durch Verdampfung. Wenn man Messing in einem Kohlentiegel erhitzt, so verflüchtig sich das Zink fast vollständig.

Zur Darstellung von Messing werden Kupfer und Zink direkt zusammengeschmolzen und durch Eingießen in Wasser gekörnt. Das Zink wird in Platten angewandt, die in Stücke zerschlagen werden. Die Schmelzung geschieht in Tiegeln aus feuerfestem Thon, die 15—20 Kil. Legirung fassen. Man nimmt ⅔ Kupfer und ⅓ Zink, wobei man Messingabfälle zusetzt. Man setzt eine gewisse Anzahl dieser Tiegel in einen eiförmigen Ofen A (Fig. 553) ein, der innen aus feuerfesten Ziegeln gemauert ist. Die Tiegel stehen auf einem gemauerten Gewölbe, durch dessen Löcher die Flamme empordringt. Der Rost F liegt dicht unter diesem Gewölbe. Die obere Oeffnung des Ofens dient zur Beschickung der Tiegel; während der Schmelzung wird sie durch einen Deckel geschlossen, der durch das Loch O die Gase von der Verbrennung abziehen läßt. Ein unter dem Rost be-

findlicher Schieber gestattet die Regulirung des Zuges und erleichtert also das Herausnehmen der Tiegel. Wenn die Legirung geschmolzen ist, so werden die Tiegel mit starken Gießzangen herausgehoben und das Messing in die mit Lehm ausgestrichenen Formen gegossen. Oft gießt man auch das Messing zu Platten zwischen zwei übereinanderliegenden Granitplatten, die mittelst eiserner Stellschrauben in gehörigem Abstande gehalten werden.

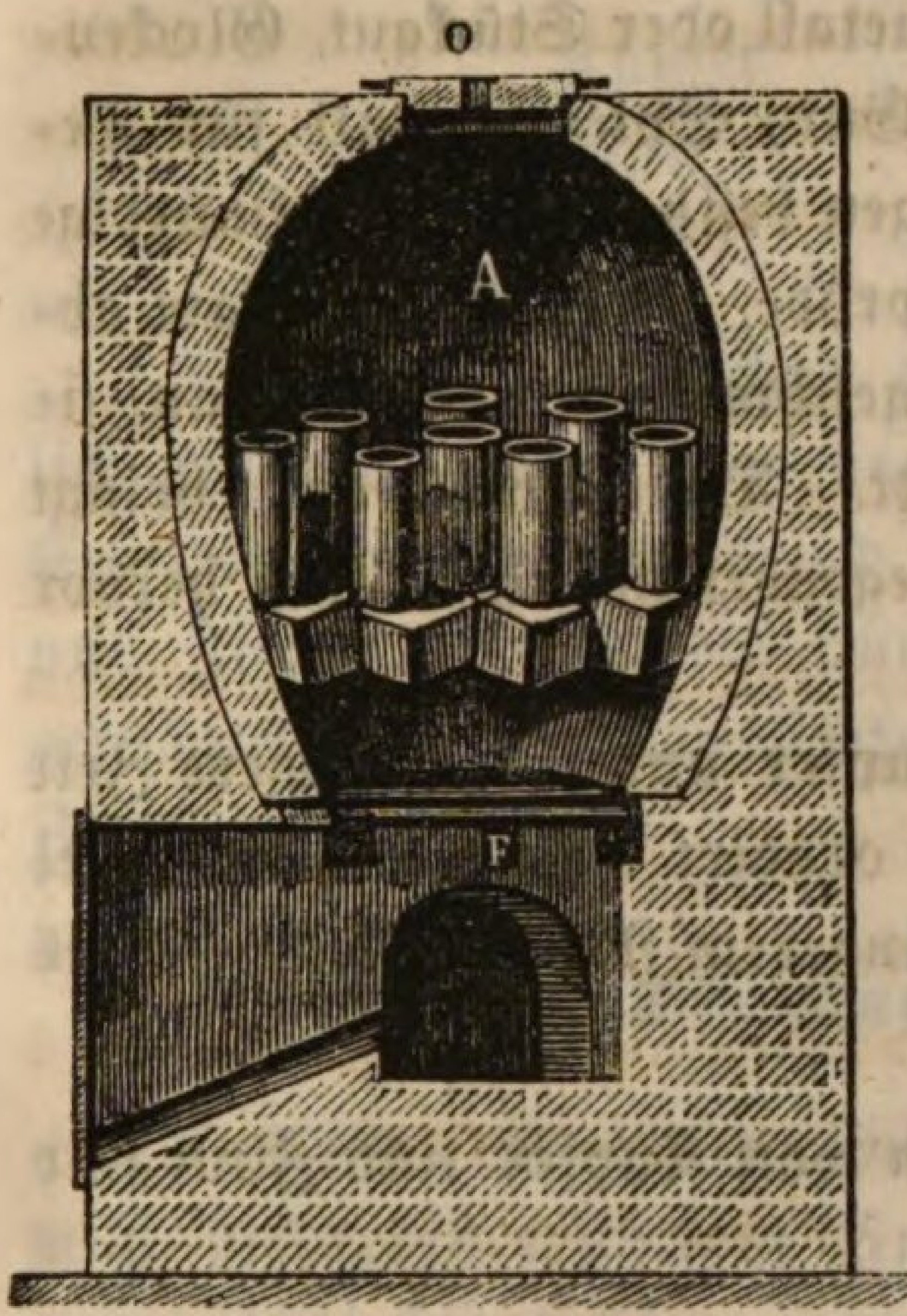


Fig. 553.

Oft versetzt man das Messing mit etwas Blei und Zinn, wodurch die Legirung härter wird, und sich leichter abdrehen läßt. Das bleifreie Messing setzt sich beim Feilen sehr fest in die Vertiefungen der Feile; um dem Messing diese sogenannte fettige Beschaffenheit zu nehmen, setzt man ihm 1—2% Blei zu, wodurch diesem Uebelstande vorgebeugt und das Messing trocken wird

Legirungen von Kupfer und Zinn.

§ 1079. Kupfer und Zinn in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbunden geben zahlreiche Legirungen, die in ihrem Ansehn und in ihren Eigenschaften sehr verschieden sind. Das Zinn macht das Kupfer hart. Die Alten machten ihre Waffen, Messer u. dgl., bevor sie Eisen und Stahl kannten, aus Erz, welches im Wesentlichen aus Kupfer und Zinn bestand.

Kupfer und Zinn verbinden sich indessen nur schwierig mit einander, und ihre Verbindung ist niemals sehr innig. Man braucht diese Legirungen nur einmal langsam bis zum Schmelzen zu erhitzen, so scheidet sich ein großer Theil des Zinns flüssig aus. Diese Absaigerung des Zinns tritt auch ein, wenn die geschmolzene Legirung langsam erstarrt, woraus ein großes Hinderniß beim Gusse großer Stücke erwächst.

Die verschiedenen Legirungen von Kupfer und Zinn führen je nach ihrer Anwendung und Zusammensetzung verschiedene Namen: Bronze oder Erz, Kanonenmetall oder Stückgut, Glockenmetall oder Glocken-Speise- oder Gut, Spiegelmetall für Teleskope, u. s. w. Alle diese Legirungen besitzen eine merkwürdige Eigenschaft: sie sind hart und oft spröde, wenn sie langsam abgekühlt sind; sie werden dagegen geschmeidig, wenn man sie rothglühend in kaltes Wasser taucht. Das Abschrecken bringt also bei diesen Legirungen die entgegengesetzte Wirkung hervor als beim Stahl.

Wenn man Legirungen von Kupfer und Zinn längere Zeit an der Luft schmelzend erhält, so oxydirt sich das Zinn viel rascher als das Kupfer und nach längerem Rösten bleibt reines Kupfer zurück.

Die hauptsächlichsten Legirungen von Kupfer und Zinn sind folgende:

Das Kanonen-Metall; das französische enthält:

Kupfer	100	90,09
Zinn	11	9,91
	111	100,00

Die Glockenspeise besteht aus:

Kupfer	78
Zinn	22
	100

Das Metall für Cymbeln und Gong-Gongs enthält:

Kupfer	80
Zinn	20
	100

Das Metall für Teleskopspiegel enthält:

Kupfer	67
Zinn	33
	100

Die Bronze für Medaillen schwankt ein wenig in ihrer Zusammensetzung, im Allgemeinen enthält sie:

Kupfer	95
Zinn	5
Zink	einige Tausendtel.

Die zu Schmucksachen angewandte Bronze enthält gewöhnlich größere Quantitäten von Zink. Auch ein Theil der kleinen Scheidemünze in Frankreich besteht aus Legirungen von Kupfer und Zinn; es sind die unter der Republik aus Glockenmetall geprägten gelben Sousstücke, die 86 Th. Kupfer und 14 Th. Zinn enthalten.

Die Kanonengießerei.

§ 1080. Das zum Guß von Geschützen bestimmte Metall muß mehreren wichtigen Anforderungen entsprechen. Es muß große Zähigkeit besitzen, damit die Stücke nicht platzen unter dem ungeheuren Drucke, der im Momente der Explosion des Pulvers auf ihre Wände wirkt. Es muß aber auch hart genug sein, um vom Stoße der Kugel, die gewöhnlich vor ihrem Austritte aus der Seele des Stückes mehrmals an die Wände anschlägt, keine tiefen Eindrücke anzunehmen. Endlich muß es schmelzbar sein, weil die großen Stücke nur durch Guß geformt werden können.

In Betreff der Zähigkeit sind Kupfer und Eisen die einzigen Metalle, die sich hiezu eignen; das Eisen ist aber zu schwer schmelzbar und man muß Gußeisen anwenden, dessen Zähigkeit viel geringer ist. Das Kupfer besitzt zwar eine große Zähigkeit, es ist aber zu weich; die Tiefe der Eindrücke wird nach einigen Schüssen so bedeutend, daß dann der Schuß sehr an Sicherheit verliert. Man muß deshalb dem Kupfer andere Metalle zusetzen. Lange Erfahrung hat gezeigt, daß die Legirung des Kupfers mit Zinn diesem Zwecke am besten entspricht. Das Zinn erhöht nun freilich die Härte des Kupfers, aber es vermindert auch seine Zähigkeit, weshalb man den Zusatz von Zinn auf ein solches Verhältniß beschränken muß, wo die Härte schon

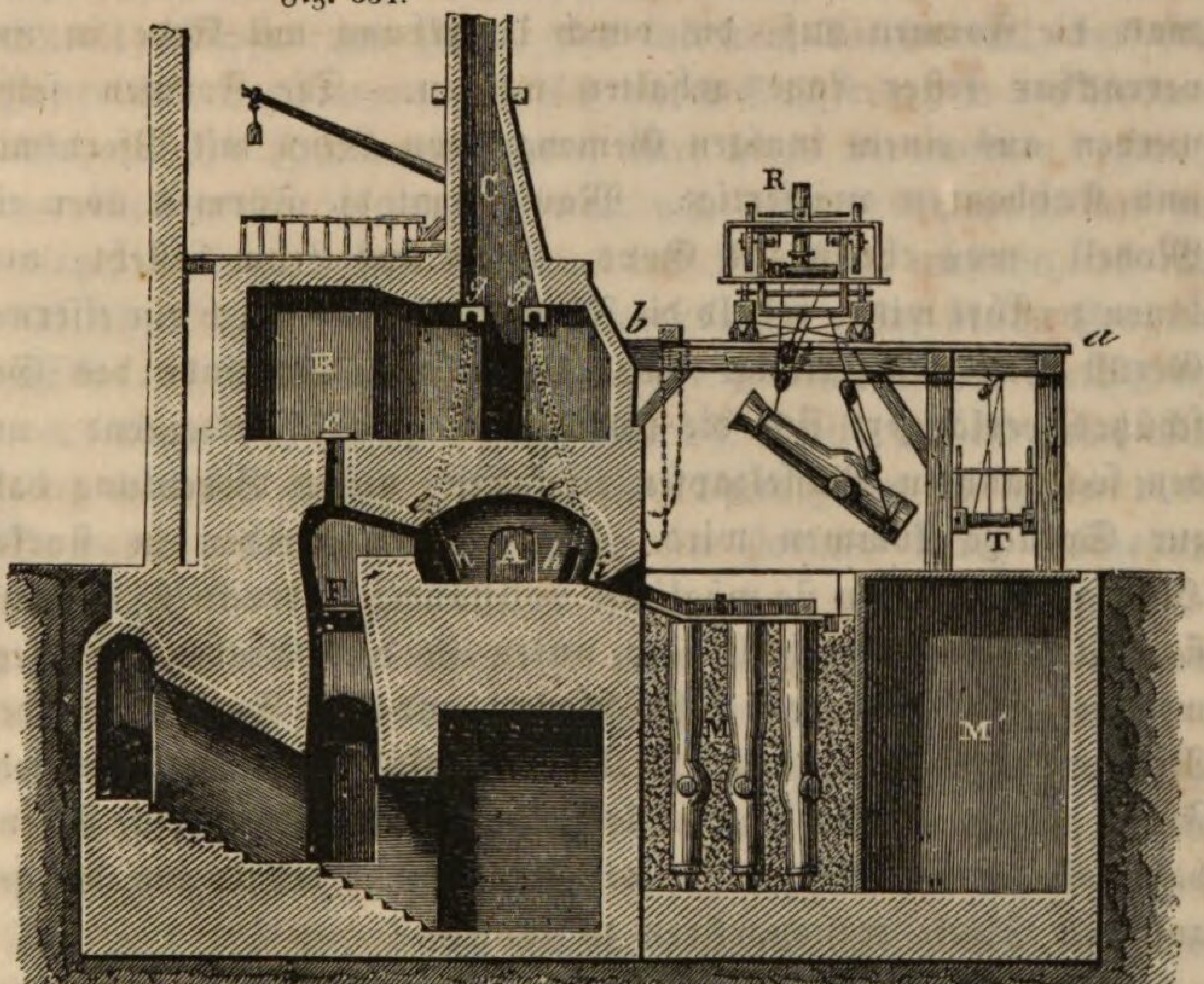
hinreichend gesteigert ist, ohne die erforderliche Zähigkeit aufzuheben. Zahlreiche Versuche, in verschiedenen Ländern zu verschiedenen Zeiten angestellt, haben als das passendste Verhältniß ergeben 11 Th. Zinn auf 100 Th. Kupfer. Für Geschütze von kleinerem Caliber, nämlich unter 8 Pfund, hat sich indessen eine Legirung von 8—9 Th. Zinn und 100 Th. Kupfer als vorzüglicher erwiesen. Man hat dies so zusammengesetzte Kanonengut noch durch verschiedene Zusätze von anderen Metallen, wie Zink, Eisen oder Blei zu verbessern gesucht; jedoch ist man davon abgekommen, weil es zu schwierig ist, solche Legirungen gleichförmig in ihrer Masse und von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Die Anwendung des Gußeisens zu Geschützen ist nicht so alt, als die der Bronze. Da das Gußeisen viel billiger zu stehen kommt als die Bronze, so sind viele Versuche gemacht, diese durch jenes zu ersetzen. Aber das Gußeisen ist sehr spröde. Sollen die Geschütze hinreichende Stärke haben, so muß man sie viel dicker machen, als bronzene Stücke von gleichem Caliber, wodurch sie aber für den Felddienst zu schwer werden. Ihre Anwendung beschränkt sich deshalb auf Standbatterien zur Vertheidigung von Wällen, Küsten, so wie für Kriegsschiffe. Da das Eisen viel weniger Klang hat, als die Bronze, so giebt dies den eisernen Geschützen noch einen Vorzug auf den Schiffen, wo die Artilleristen in den unteren Batterien den furchtbaren Schall bronzener Geschütze nicht würden ertragen können. Zum Guße eiserner Geschütze darf aber nur das weichste, mit Holzkohlen erblasene Gußeisen verwandt werden. Gewisse Sorten von schwedischem Gußeisen werden zu diesem Zwecke vorzüglich geschätzt.

Die Oefen, worin die Bronze geschmolzen wird, dürfen keine oxydirende Gase enthalten; die atmosphärische Luft muß deshalb, ehe sie eindringt, durch Verbrennung ihres freien Sauerstoffs möglichst vollständig beraubt sein, weil das leicht oxydirbare Zinn sonst aus der Legirung mehr oder weniger ausgeschieden wird und die Zusammensetzung der Bronze beim Guße unsicher und schwankend sein würde.

Die Fig. 554 und 555 stellen einen Bronze-Schmelzofen dar, wie er in der Kanonengießerei von Toulouse angewandt wird. Der kreisrunde Ofen A mit gedrücktem Gewölbe wird durch den Heerd F geheizt, worauf man mit feingespaltenem Holz feuert, was durch o eingebracht wird. Man häuft auf dem Roste eine

Fig. 554.



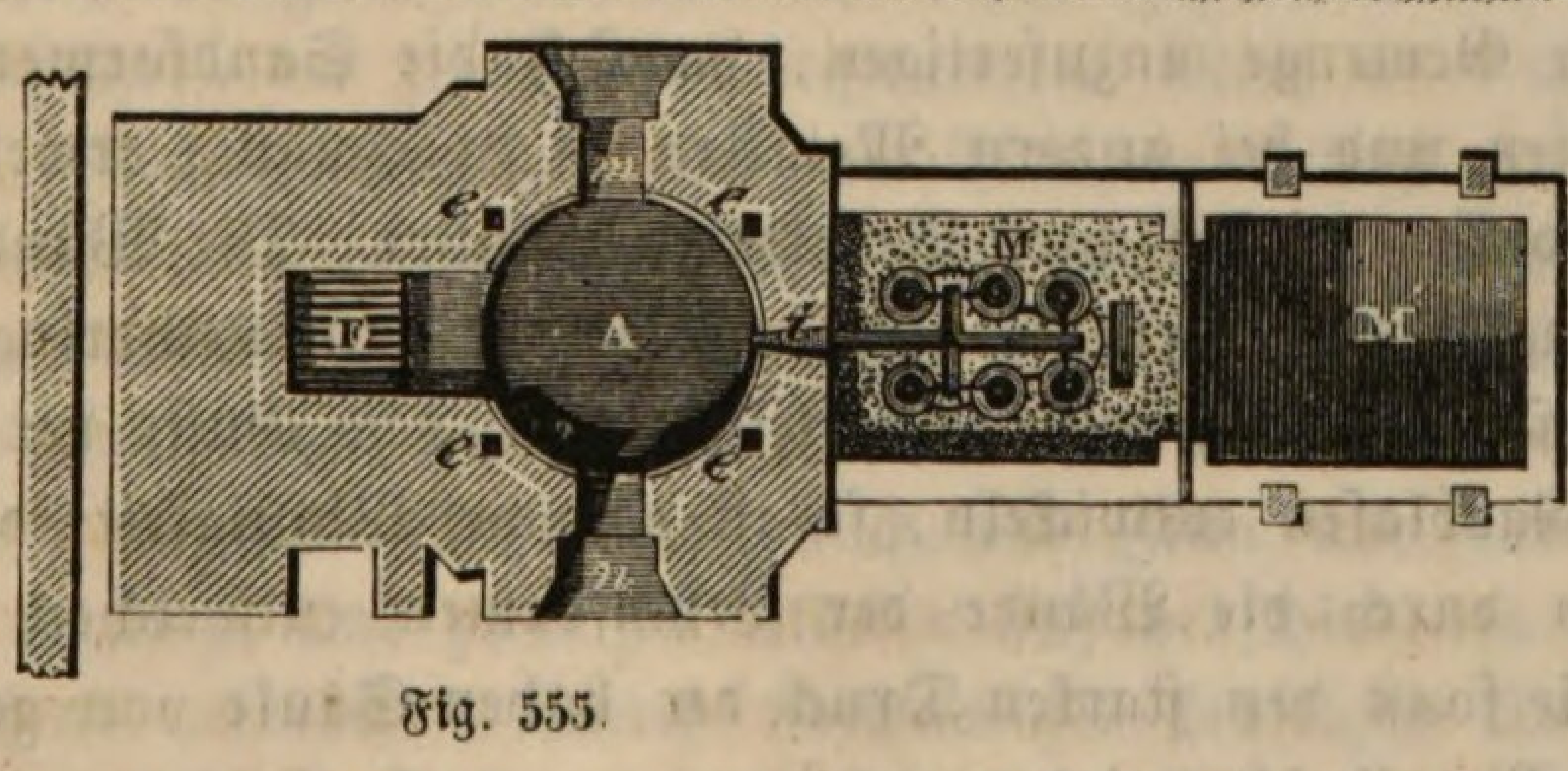


Fig. 555.

starke Lage von Brennmaterial an, so daß die eintretende atmosphärische Luft, bevor sie in den Schmelzraum gelangt, vorher ihres Sauerstoffs vollständig beraubt wird. Der Zug wird durch vier verlängerte Zuglöcher h h hergestellt, die von der

Sohle des Ofens auffetzen und in die Abzugskanäle eg, eg auslaufen, die in den Schornstein C münden. Die Flamme wird so genöthigt, sich dicht über das auf der Heerdsohle geschmolzene Metall auszubreiten. Neben dem Ofen liegen Gräben M, M′, deren Wände durch eine Cementbekleidung gegen alle eindringende Feuchtigkeit geschützt sind. In diesen Gräben stellt man die Formen auf, die durch Umgebung mit Erde in unverrückbar fester Lage gehalten werden. Die Formen selbst werden aus einem innigen Gemenge von Lehm mit Pferdemist und Kuhhaaren angefertigt. Man formt die Formen über ein Modell, was theils aus Gyps, theils aus Lehm besteht, und innen zerstört wird, sobald die Form fertig und durch ein eisernes Gerüst Festigkeit erlangt hat. Ueber dem Schlunde des Geschützes verlängert sich die Form noch ziemlich bedeutend, um den sogenannten Masselzapfen zu fassen, dessen Bedeutung bald zur Sprache kommen wird. Die Formen werden in starker Hitze gebrannt, um sie möglichst vollständig zu trocknen, worauf sie mit dem Hintertheil nach unten in den Graben eingesetzt werden. Zwischen dem Abstichloch i und den Formen werden Rinnen angebracht, durch welche die flüssige Bronze in jede Form geleitet werden kann. Ueber dem Graben liegt eine Eisenbahn ab für den Wagen R, der eine Winde trägt, um die gegossenen Stücke transportiren zu können.

Man hat oft versucht die Formen aus Sand, statt aus obigem Gemenge anzufertigen, da sich die Sandformerei beim Gußeisen und bei andern Metallen so zweckmäßig erweist; dies hat indessen zu schlechten Resultaten geführt. Die Wände fallen bei den Sandformen zu dicht aus und zu undurchdringlich für die Gase. Da sich nun unmittelbar nach dem Gusse der Bronze viele Gasblasen entwickeln, so ist es von Wichtigkeit, daß diese Blasen durch die Wände der Lehmformen entweichen können, weil sie sonst den starken Druck der hohen Säule von geschmolzenem Metall überwinden müßten, um nach oben zu entweichen; in den Sandformen bringen diese Blasen nun, da sie die Wände nicht durchdringen können, ein fortwährendes Aufwallen der Metallmasse hervor und geben so Anlaß zum Blasigwerden der

Masse, so wie zu einer Ausscheidung von reinem Zinn oder von einer zinnreicheren Legirung aus der Bronze vermittelst der Saigerung.

Der Ofen wird meistens mit alter Bronze beschickt, vorzüglich mit alten schadhaften Kanonen, mit den Masselzapfen vom früheren Guß, Bronzedrehspänen, mit etwas frischem Metall, Kupfer und Zinn, und mit dem Weißmetall, den sehr zinnreichen Legirungen, die sich durch Saigerung in den Formen absetzen. Die Zusammensetzung aller hiezu verwandter Legirungen wird vorher genau bestimmt und danach berechnet und zugesetzt, daß aus dem Ganzen eine Legirung entsteht, die auf 100 Th. Kupfer 13—14 Th. Zinn enthält. Bei diesen Verhältnissen erhält man in den gegossenen Stücken ein Verhältniß von nahezu 11 Th. Zinn auf 100 Th. Kupfer, weil man nicht ganz hindern kann, daß sich ein Theil Zinn im Ofen durch Oxydation und ein anderer in den Formen durch Saigerung abscheidet.

Die alten Kanonen, die umgegossen werden sollen, und die Masselzapfen werden auf die Sohle des Ofens gebracht in die Nähe der Feuerbrücke, wo die Hitze am höchsten steigt; dann kommt das Kupfer, was sehr rein sein muß, in Barren hinzu, sowie die Bronzespähne. Das Weißmetall und das Zinn setzt man erst zu, wenn alles im Ofen flüssig ist. Während 3—4 Stunden giebt man nur schwaches Feuer; hiebei beginnt das Absaigern der zinnreichen Legirungen. Nach 6—7 Stunden ist fast alles geschmolzen und die Flamme dringt aus allen Oeffnungen hervor. Die Masse wird nun zum ersten Male mit recht trocknen hölzernen Stangen kräftig durchgerührt, wobei die noch ungeschmolzenen Stücke nach der Feuerbrücke zu geschoben werden. Jetzt wird noch das Zinn und das Weißmetall zugesetzt und zwar in Blöcken auf verschiedenen Stellen des Ofens vertheilt. Durch nochmaliges kräftiges Umrühren mit der Holzstange sucht man nun alles gleichförmig zu mengen; die auf dem Metall schwimmenden Schlacken werden von Zeit zu Zeit abgeschäumt. Dann schließt man die Thüren und verstärkt das Feuer, damit das Metall gehörig flüssig wird. Nach

dem dritten Umrühren und nochmaligem Abschäumen wird abgestochen und das flüssige Metall nach einander in alle Formen geleitet.

Ein paar Minuten nach dem Gusse zeigt sich eine merkwürdige Erscheinung: im oberen Theile der Form tritt ein Aufwallen ein, was um so länger anhält, je beträchtlicher und je heißer das Gußstück ist. Ein Theil der Bronze erhebt sich aus der Masse in Form eines Hutpilzes: dies ist eine viel zinnreichere Legirung als das Gußmetall; sie enthält 20—22% Zinn. Es tritt also während des Erkaltens eine theilweise Absaigerung ein, wodurch die Abscheidung einer leichtflüssigeren und zinnreicheren Legirung bedingt wird. Das Stück selbst bietet ebenfalls keine gleichförmige Zusammensetzung dar, sondern der Zinngehalt nimmt darin vom Stoß an gegen das obere Ende des Masselzapfens zu ab. Der Masselzapfen dient nicht blos dazu einen beträchtlichen hydrostatischen Druck auf die unteren Schichten des Stückes auszuüben, sondern auch um das nöthige Metall zur Nachfüllung zu liefern, theils wegen des Schwindens des Metalles beim Erkalten, theils wegen des Verlustes durch die Absaigerung.

Zwölf Stunden nach dem Gusse wird die Erde abgeräumt, worin die Form liegt, um die Abkühlung zu beschleunigen. Nach 48 Stunden nimmt man die Formen heraus und zerschlägt sie, worauf die Gußstücke in die Dreh- und Bohr-Werkstätte transportirt werden.

Wenn das Stück außen abgedreht und das Bohren bis auf eine gewisse Tiefe fortgesetzt ist, so wird das Stück untersucht, ob es nicht Fehler zeigt, die es unbrauchbar machen und fast alle nur durch eine Absaigerung des Zinns oder sehr leichtflüssiger Legirungen veranlaßt werden. Diese Fehler bestehen entweder in Blasen, Höhlungen mit glatten Wänden durch eingeschlossene Gasblasen veranlaßt, oder in Kammern, Höhlungen mit runzlichen Wänden, die von einer unregelmäßigen Lagerung der Stoffe oder von schlechter Legirung herrühren, oder in Aschenflecken, durch Unreinigkeiten, die im Metall geblieben oder von den Wänden hinzugekommen sind, gebildet, oder in

Zinnflecken, die aus kleinen sehr harten Massen einer Legirung mit 20—25% Zinn bestehen, welche nicht bis in den Masselzapfen empor steigen konnten, oder endlich in Längs- oder Quer-Streifen, die oft das Stück in seiner ganzen Dicke durchziehen; sie rühren ebenfalls von einer Abscheidung von Zinn her.

Wenn sich das Stück bei dieser ersten Untersuchung als annehmbar erweist, so wird es fertig gebohrt und gedreht. Man unterwirft es dann einer neuen Untersuchung und verschiedenen vorgeschriebenen Proben.

Verzinnung von Kupfer und Messing.

§ 1081. Da Küchengeschirre von Kupfer und von Messing wegen der leichten Oxydation des Kupfers bei gleichzeitiger Berührung desselben mit Luft und sauren Substanzen und wegen der so entstehenden giftigen Kupfersalze sehr gefährlich für die Gesundheit sind, so sucht man diesem Uebelstande dadurch vorzubeugen, daß man diese Geschirre innen mit einem Ueberzuge von Zinn versieht, wodurch das Kupfer vor der Berührung mit jenen Stoffen, Säuren und Luft, geschützt wird. Soll Kupfer- oder Messing-Geschirr verzinnt werden, so müssen sie zuerst mit Salmiak gereinigt werden, worauf man mit einem Knäuel von Leinen oder Werg geschmolzenes Zinn über die zu verzinnende gehörig erhitzte Fläche ausbreitet. Das Zinn legt sich so fest an das Kupfer an, daß letzteres völlig verdeckt wird.

Die Stecknadeln werden aus Messingdraht fabricirt; um sie weiß zu machen, werden sie mit einer sehr dünnen Lage von Zinn überzogen; diese Verzinnung geschieht auf nassem Wege. Die Messingnadeln werden zuerst durch Kochen in einer Auflösung von Weinstein abgebeitzt. Man bringt sie dann in eine kupferne Pfanne mit einer Auflösung von Weinstein und Zinn. Darauf läßt man die Flüssigkeit eine Stunde sieden. Das Zinn löst sich dabei unter Entwickelung von Wasserstoffgas im Weinstein auf; das gelöste Zinn wird auf das Messing der Nadeln niedergeschlagen, so daß dieses ganz mit einer sehr

dünnen Haut von Zinn überzogen wird, die das innere Metall vollständig verbirgt.

Analyse von Messing und Bronze.

§ 1082. Wir haben gesehn (§ 1078), daß das Messing im Wesentlichen aus Kupfer und Zink besteht, daß man ihm aber gewöhnlich etwas Zinn und Blei zusetzt, um das Metall leichter bearbeiten zu können. Die Bronze der Kanonen enthält nur Kupfer und Zinn; die zu Schmucksachen und Medaillen angewendete enthält aber auch Zink und oft Blei. Wir wollen also diesen Fall als den allgemeinsten näher betrachten, nämlich die Analyse einer Legirung von Kupfer, Zink, Zinn und Blei:

Man übergießt das Metall mit reiner Salpetersäure; außer dem Zinn werden alle Metalle gelöst; dieses bleibt aber unlöslich als Metazinnsäure zurück, die nach dem Auswaschen geglüht und gewogen wird, um daraus den Zinngehalt der Legirung zu berechnen.

Die filtrirte Lösung der übrigen Metalle wird unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Nachdem die Salpetersäure der Salze, sowie die überschüssige Schwefelsäure verdampft ist, nimmt man den Rückstand in Wasser auf. Das unlöslich zurückbleibende schwefelsaure Bleioxyd wird abfiltrirt, schwach geglüht, und der Bleigehalt daraus berechnet.

Man übersättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas. Das Kupfer wird vollständig als Schwefelkupfer gefällt; das Zink bleibt in der Lösung, weil die Lösung sauer ist. Das Schwefelkupfer wird dann weiter nach § 1059 behandelt, und das Kupfer entweder als Oxyd gefällt und gewogen oder mit einer titrirten Lösung von Schwefelnatrium bestimmt.

Die durch Schwefelwasserstoff gefällte Lösung wird nach Abscheidung des Kupfers zum Sieden erhitzt, um jenes Gas völlig auszutreiben, worauf man mit kohlensaurem Natrom fällt. Das basisch kohlensaure Zinkoxyd wird nach völligem Auswaschen geglüht und als Oxyd gewogen. Bei sehr genauen Analysen muß man aber die vom Zink-Niederschlage abfiltrirte

Lösung noch auf Zink prüfen. Nämlich bei der Einwirkung der Salpetersäure bildet sich leicht salpetersaures Ammoniak, was dann später in schwefelsaures Ammoniak verwandelt wäre. Die Ammoniaksalze hindern aber die vollständige Fällung des Zinkoxydes durch kohlensaures Alkali. Man muß deßhalb die obige Lösung zur Trockne verdampfen und den Rückstand glühen. Nach dem Auswaschen mit Wasser bleibt das Zinkoxyd zurück.

Häufig enthalten Messing und Bronze etwas Eisen, welches von unreinen zur Legirung angewandten Metallen herrührt. In diesem Falle muß man die, nach Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff, zum Sieden erhitzte Lösung mit ein wenig chlorsaurem Kali versetzen oder ein wenig Chlorgas in sie leiten; das Eisen, welches zwar anfangs als Oxyd in der Lösung war, aber durch Schwefelwasserstoff zu Oxydul reducirt wurde, geht durch Einwirkung des Chlors wieder in Oxyd über. Die ganze Lösung wird nun mit Ammoniak übersättigt und mit bernsteinsaurem Ammoniak versetzt, um das Eisen zu fällen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält zu viel Ammoniaksalze, als daß das Zink durch kohlensaures Natron daraus direkt gefällt werden könnte; man verdampft sie deshalb mit kohlensaurem Natron völlig zur Trockne, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, glüht ihn, und wägt das zurückbleibende Zinkoxyd.

Quecksilber.

Aequivalent: Hg = 1250,0.

§ 1083. Quecksilber ist das einzige Metall, was bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Unter — 40° gefriert es und stellt dann ein stark glänzendes, silberweißes, geschmeidiges Metall dar, was sich unter dem Hammer leicht ausplattet und leicht ein Gepräge annimmt. In einer Mischung aus Aether

und fester Kohlensäure (§ 254) kommt das flüssige Quecksilber rasch zum Gefrieren. Schon in einer Mischung aus Eis und krystallisirtem Chlorcalcium (§ 374) läßt sich dies erreichen, wenn man nur das Eis feingepulvert und unter 0° abgekühlt und das Chlorcalcium in kleinen Krystallkörnern anwendet, wie man sie aus einer heißen concentrirten Lösung erhält, wenn diese bei der erfolgenden Krystallisation umgerührt wird. Das Quecksilber läßt sich sogar krystallisirt erhalten, wenn man es in etwas beträchtlicher Menge in einem großen Platintiegel in einer Kältemischung durch allmählige Abkühlung erstarren läßt. Sobald sich an den Wänden des Tiegels eine etwas dicke Kruste gebildet hat, gießt man das noch flüssige Quecksilber ab; es finden sich dann im Inneren glänzende, oft recht scharf ausgebildete, reguläre Oktaëder.

Die Dichtigkeit des Quecksilbers ist bei einer Temperatur, die wenig unter seinem Gefrierpunkte liegt, zu 14,4 bestimmt; die Dichtigkeit des flüssigen Quecksilbers bei 0° ist 13,596. Beim Erwärmen von 0° bis auf 100° dehnt sich das Quecksilber um 0,018153 seines Volumens aus, also beträgt seine Ausdehnung für jeden Centigrad 1/5506 seines Volumens. Das Luftthermometer giebt den Siedepunkt des Quecksilbers zu 350° an. Seine Dampfdichte ist 6,976. Die Tension seines Dampfes ist zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, aber doch noch zu schwach, als daß sie genau gemessen werden könnte. Diese Flüchtigkeit des Quecksilbers zeigt sich unzweifelhaft in der Einwirkung, die das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst auf einige Entfernung auf Daguerre'sche jodirte Platten ausübt, die vorher dem Lichte ausgesetzt waren. Bei 100° beträgt die Tension des Quecksilbers 1/2 Millimeter. Wird Wasser mit Quecksilber in einer Retorte gekocht, so geht mit den Wasserdämpfen eine merkliche Menge von Quecksilber über. Unter 0° ist die Flüchtigkeit des Quecksilbers fast ganz unmerklich und sein Dampf scheint dann nicht mehr die Ausdehnbarkeit zu besitzen, welche die elastischen Fluida charakterisirt. Wenn man nämlich ein Goldblättchen in einer Flasche aufhängt, die am Boden mit Quecksilber gefüllt ist, so zeigt sich das Blätt-

chen, nachdem die Flasche mehrere Tage in der Kälte ruhig gestanden hat, nur bis auf einige Centimeter hoch über der Oberfläche des Quecksilbers weiß, während der obere Theil des Blättchens noch unverändert seine Goldfarbe zeigt.

§ 1084. Das Quecksilber des Handels pflegt nur wenig Fremdartiges zu enthalten, wenn es direkt aus der Hütte kommt; dasjenige aber, was schon länger in Gebrauch ist, enthält häufig fremde Metalle in geringer Menge und stets etwas Quecksilberoxyd. Das Quecksilber absorbirt nämlich mit der Zeit Sauerstoff aus der Luft, vorzüglich im Sommer. Beim Schütteln wird dies Oxyd durch die ganze Masse des Quecksilbers fein zertheilt; nach ruhigem Stehn scheidet sich das Meiste an der Oberfläche in Form einer grauen Haut ab. Sobald das Quecksilber rein ist, so läßt es beim Fließen auf Glas- oder Porzellanflächen nichts zurück, sobald es aber fremde Metalle oder Oxyd enthält, so zeigt es eine gewisse Adhäsion; läßt man solches Quecksilber langsam über eine Glasfläche laufen, so bildet es keine kugelrunde Tropfen mehr, sondern thränenförmige an der Oberfläche gefurchte Tropfen, die auf dem Glase eine graue Haut zurücklassen, was man wohl dadurch bezeichnet, daß man sagt, das Quecksilber bildet einen Schwanz. Ein großer Theil der Unreinigkeiten in solchem Quecksilber, was in pneumatischen Wannen gebraucht ist, läßt sich entfernen, wenn man ein dickes Glasrohr, was recht trocken ist über die Oberfläche des Metalls langsam hinbewegt und zugleich zwischen den Fingern dreht, die unreine Haut hängt sich dann an das Glas an. Wird dies häufig wiederholt, so läßt sich das Quecksilber lange Zeit in gehörigem Zustande erhalten.

Um das Quecksilber völlig rein zu erhalten, wird es zuerst destillirt. Dazu bedient man sich am besten der geschmiedeten eisernen Behälter, in denen das Quecksilber gewöhnlich versandt wird. Man füllt eine solche eiserne Flasche zur Hälfte mit Quecksilber und paßt in ihre Oeffnung einen umgebogenen Flintenlauf a b c und legt die Flasche, wie es die Fig. 556 zeigt, in einen Ofen. Um das Ende des Flintenlaufs bindet man einen Schlauch c d, der aus mehrfach übereinander gelegten

Leinen besteht und dessen unteres Ende in eine Schale voll Wasser taucht. Das Ende des Flintenlaufs, so wie das Leinen, werden durch einen ununterbrochen auffließenden Wasserstrahl abgekühlt; endlich wird die eiserne Flasche bis zum Sieden des Quecksilbers erhitzt. Dies Sieden ist mit heftigem Stoßen verbunden. Der größte Theil der fremden Metalle bleibt in der

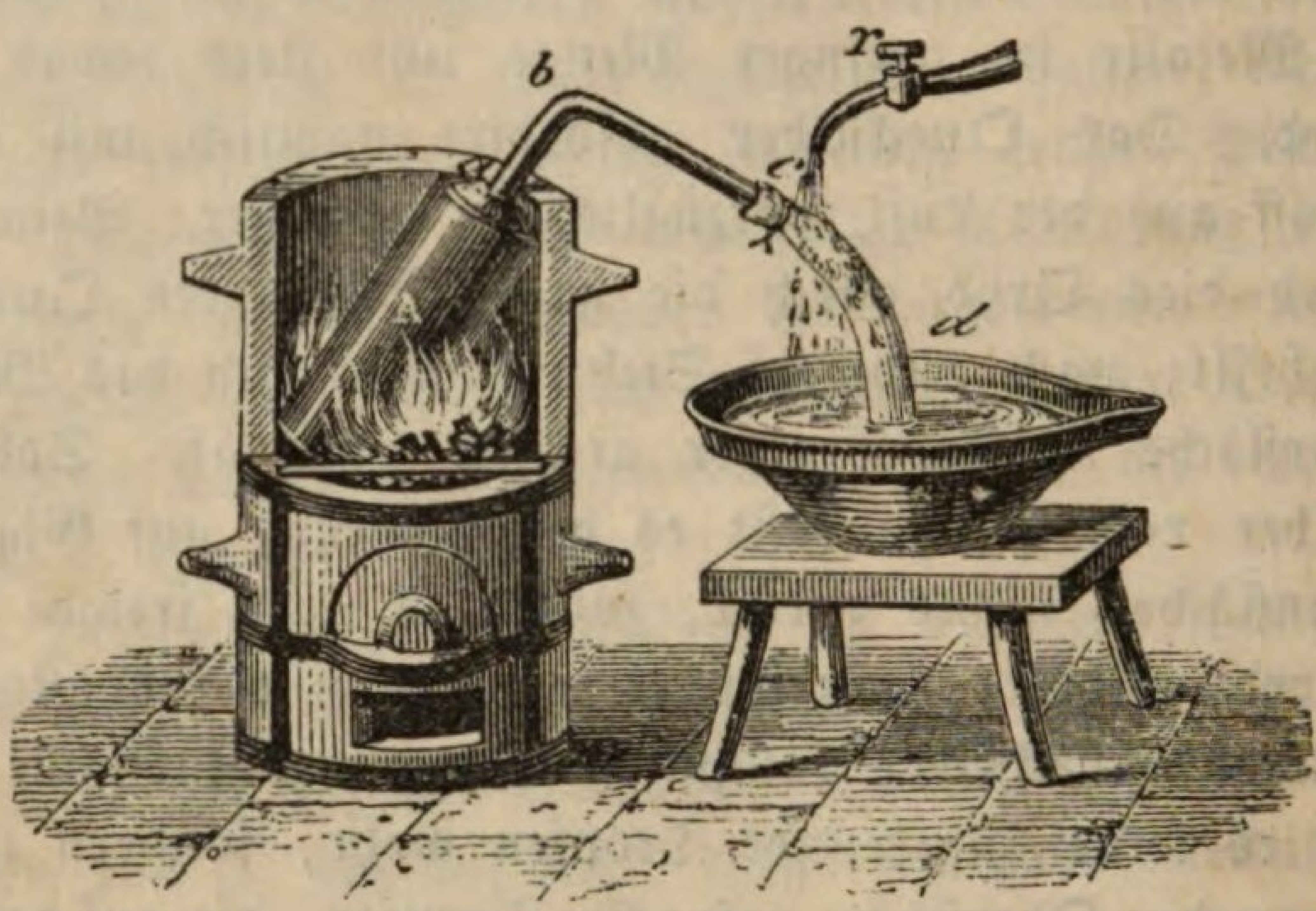


Fig. 556.

eisernen Flasche zurück. Ein merklicher Theil derselben wird aber mit übergerissen, so daß man durch Destillation allein kein reines Quecksilber erhalten kann. Man bringt das Quecksilber nun in einen gußeisernen Kessel und übergießt es darin mit gewöhnlicher Salpetersäure, die mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt ist und erwärmt auf 50—60°. Das hiebei entstehende salpetersaure Quecksilberoxydul und die freie Säure wirken auf die fremden Metalle, so daß diese in der sauren Flüssigkeit gelöst werden. Gleichzeitig wird natürlich das Quecksilberoxyd aufgelöst, was sich etwa bei der Destillation durch Oxydation an der Luft gebildet hat. Man unterhält die Einwirkung wenigstens 24 Stunden, wobei man die Masse von Zeit zu Zeit umrührt. Darauf verdampft man bei mäßiger Wärme das Wasser; das als Kruste obenauf schwimmende salpetersaure Salz wird entfernt und besonders zu gute gemacht. Das Quecksilber wird nun mit viel Wasser rasch gewaschen,

dann mit feinem Fließpapier möglichst abgetrocknet und unter einer Glasglocke neben gebranntem Kalk vollständig getrocknet.

Der schädliche Einfluß des Quecksilbers auf die menschliche Gesundheit zeigt sich bei den Arbeitern, welche länger mit diesem Metalle zu thun gehabt haben und oft seinen Dämpfen ausgesetzt waren; Zittern der Glieder und starker Speichelfluß sind oft die traurigen Folgen.

Es wurde vorher erwähnt, daß das Quecksilber mit der Zeit an der Luft etwas Sauerstoff absorbirt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur; aber das oxydirte Metall bleibt gemengt oder gelöst in einer großen Menge von freiem Metall, und das Gemenge bildet an der Oberfläche des Metalles eine graue Haut, welche sich an das Glas anhängt. Man erkennt leicht, daß diese Haut Oxyd enthält: man braucht nur eine Portion davon in Stickgas zu destilliren, so bleibt rothes Quecksilberoxyd zurück. Bei der Siedehitze des Quecksilbers geht aber die Oxydation desselben an der Luft rascher von Statten. Wenn man das Quecksilber in einem langhalsigen Kolben, in den die Luft eindringen kann, in langsamen Sieden erhält, so bilden sich rothe kleine prismatische Krystalle von Quecksilberoxyd. Früher stellte man dasselbe nur auf diesem Wege dar und nannte es Mercurius praecipitatus per se; und wir haben früher (I. 123.) gesehen, daß man durch längeres Kochen von Quecksilber mit einem bestimmten Volum von Luft annäherungsweise zu einer Bestimmung der Zusammensetzung der Luft gelangte.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift selbst in der Wärme das Quecksilber nicht merklich an; auch verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht stärker; concentrirte Schwefelsäure liefert aber beim Erhitzen leicht schwefelsaures Quecksilberoxyd, unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Salpetersäure löst schon in der Kälte das Quecksilber leicht auf; wenn die Säure verdünnt ist, so entwickelt sich dabei Stickoxydgas.

Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff.

§ 1085. Wir kennen zwei Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff, das Quecksilberoxydul, Hg^2O und das Quecksilberoxyd, HgO.

Das Quecksilberoxydul ist sehr leicht zersetzbar, dennoch giebt es mit Säuren sehr wohl charakterisirte Salze, die leicht krystallisiren. Man erhält es, wenn man eins dieser Salze z. B. das salpetersaure, mit Kali fällt; es entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher sich von selbst in rothes Oxyd und in metallisches Quecksilber zersetzt. Man braucht es nur einige Zeit in einem Mörser zu reiben, so bilden sich kleine Quecksilberkugeln. Eine Wärme von 100° oder selbst direktes Sonnenlicht fördern diese Zersetzung sehr.

Das Quecksilberoxyd, HgO, entsteht, wenn man das Metall bei höherer Temperatur mit der Luft in Berührung läßt; indessen bildet es sich auf diese Weise nur sehr langsam. Leichter und in beliebiger Menge läßt es sich durch Zersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bei mäßiger Hitze bereiten. Man erhält dasselbe Oxyd, HgO, mag man das salpetersaure Oxyd oder Oxydul anwenden, nur erhält man es aus dem Oxydsalze in kleinen ziegelrothen Krystallen, aus dem Oxydulsalze von viel hellerer, mehr orangegelber Farbe.

Aus dem salpetersauren Quecksilberoxyde fällt Kali gelbes wasserfreies Oxyd.

Das gelbe Oxyd und das rothe stellen zwei isomerische Zustände dar, beide Oxyde unterscheiden sich auch in einigen chemischen Reaktionen. Das gelbe Oxyd wird vor dem Glühen, wenn es auf nassem Wege dargestellt ist, leichter von Chlorgas angegriffen, als das rothe Oxyd; es verbindet sich in der Kälte mit Oxalsäure, die nicht auf das rothe Oxyd wirkt.

Quecksilberoxydulsalze.

§ 1086. Das Quecksilberoxydul bildet mit den meisten Säuren wohl bestimmte Salze; salpetersaures Quecksilberoxydul

erhält man, wenn Quecksilber in der Kälte in verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird. Schwefelsaures Quecksilberoxydul entsteht, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit überschüssigem Quecksilber sieden läßt. Mehrere Oxydulsalze stellt man durch doppelte Zersetzung dar.

Das Quecksilberoxydul verbindet sich mit mehreren Säuren in verschiedenen Verhältnissen. Die neutralen Salze sind (bei farbloser Säure) ungefärbt; die basischen Salze sind gelb, unlöslich in Wasser. Die neutralen Salze sind löslich und geben farblose Lösungen. Einige neutrale Oxydulsalze werden vom Wasser zersetzt in ein basisches Salz, was niederfällt, und in ein saures Salz, was sich auflöst. An folgenden Charakteren sind die Oxydulsalze leicht zu erkennen:

Kali, Natron und Ammoniak geben einen schwarzen im Ueberschusse des Reagens unlöslichen Niederschlag. Bei geringem Erhitzen scheiden sich daraus Quecksilberkugeln aus. Reibt man ihn auf einer gut abgebeizten Kupferplatte, so wird diese weiß durch Amalgamirung mit dem frei gewordenen Quecksilber. Kohlensaure Alkalien erzeugen darin einen schmutzig gelben Niederschlag, der sich leicht schwärzt.

Kaliumeisencyanür giebt einen weißen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff, wie Ammonsulfhydrat, fällen beide schwarzes

Schwefelquecksilber, unlöslich im Ueberschusse des Sulfhydrates.

Chlorwasserstoff und Chlormetalle geben einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür, der in Wasser und verdünnten Säuren ganz unauflöslich ist.

Jodkalium giebt einen grünlich gelben, im Ueberschusse des Reagens löslichen Niederschlag.

Eisen, Zink, Kupfer fällen das Quecksilber aus seinen Lösungen als Amalgam.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

§ 1087. Quecksilberoxydul bildet mit Salpetersäure mehrere Verbindungen. Das neutrale Salz erhält man bei Ein=

wirkung von überschüssiger kalter verdünnter Salpetersäure auf Quecksilber; das Quecksilber entzieht der Salpetersäure Sauerstoff, wodurch Stickoxydgas entwickelt wird, und nach einiger Zeit scheiden sich große farblose Krystalle von salpetersaurem Oxydul aus, von der Formel: $Hg^2O. NO^5 + 2HO$. Diese Krystalle lösen sich in sehr wenig Wasser unzersetzt auf; sie zersetzen sich aber, sobald man mehr Wasser zusetzt, in ein basisches Salz, was bei Zusatz von etwas Salpetersäure wieder aufgelöst werden kann.

Läßt man aber kalte verdünnte Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber lange genug wirken, so bedeckt sich das Metall mit großen, farblosen, meist sehr scharf ausgebildeten Krystallen, von der Formel: $3Hg^2O. 2NO^5 + 3HO$. Wenn man dieses oder das neutrale Salz mit lauwarmen Wasser behandelt, so erhält man eine saure Lösung und ein zweibasisches Salz: $2Hg^2O. NO^5$. Läßt man diese letzte Verbindung mit Wasser sieden, so erhält man ein noch stärker basisches Salz, als ein grünes Pulver.

Das neutrale salpetersaure Salz läßt sich vom basischen Salze leicht unterscheiden, wenn man die Salze mit Chlornatrium zusammenreibt: das neutrale bleibt dabei weiß, weil alles Oxydul in weißes Chlorür verwandelt wird, während das basische Salz dabei grauschwarz wird in Folge des abgeschiedenen Oxyduls.

Aus der kalten Auflösung des neutralen Salzes fällt verdünntes Ammoniak, wenn es langsam unter stetem Umrühren nicht im Ueberschusse zugesetzt wird, einen rein schwarzen Niederschlag, $Hg^2O. NO^5 + Hg^2O. NH^3$, welcher in der Pharmacie unter dem Namen **Mercurius solubilis Hahnemanni** bekannt ist. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist aber je nach der Temperatur, Concentration und nach dem Verhältniß des Ammoniaks und der Salpetersäure verschieden.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul.

§ 1088. Schwefelsaures Quecksilberoxydul fällt als ein weißes krystallinisches Pulver nieder, wenn man eine Lösung

von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Schwefelsäure versetzt. Es ist in Wasser sehr wenig löslich; es fordert 500 Th. kaltes und 300 Th. kochendes Wasser zur Lösung. Auch wenn Quecksilber in bedeutendem Ueberschusse mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, entsteht dies Salz; dabei ist jedoch die Bildung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd, $HgO . SO^3$, nicht zu vermeiden.

Kohlensaures Quecksilberoxydul.

§ 1089. Wenn man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit kohlensaurem Natron fällt, so entsteht ein körniger weißer Niederschlag, $Hg^2O . CO^2$.

Quecksilberoxydsalze.

§ 1090. Die neutralen Quecksilberoxydsalze sind farblos, wenn die Säure farblos ist; die basischen Salze sind aber gelb gefärbt. In Lösungen verhalten sie sich folgender Maßen:

Kali und Natron fällen daraus gelbes Oxyd. Ammoniak giebt weiße Niederschläge, die Amid, NH^2 oder Ammoniak enthalten.

Kohlensaures Kali giebt einen rothen Niederschlag, der sich nicht im Ueberschusse des Alkali's auflöst. Kohlensaures Ammoniak giebt einen weißen Niederschlag.

Phosphorsaure und arseniksaure Alkalien geben weiße, in Säuren leicht lösliche Niederschläge.

Schwefelwasserstoff giebt anfangs einen weißen Niederschlag, der Schwefelquecksilber nebst den Bestandtheilen des Quecksilbersalzes enthält; wenn mehr Schwefelwasserstoff hinzukommt, so entsteht ein orangerother Niederschlag. Kommt aber endlich Schwefelwasserstoff im Ueberschuß hinzu und digerirt man den Niederschlag damit, so wird er schwarz und enthält dann nur Schwefelquecksilber HgS. Die alkalischen Sulfhydrate geben anfangs auch den weißen oder den orangerothen Niederschlag, der erst bei Ueberschuß des Reagens völlig in schwarzes Schwefelquecksilber verwandelt wird.

Kaliumeisencyanür bringt einen weißen Niederschlag hervor, der sich aber an der Luft allmählig bläut, indem sich Quecksilbercyanid auflöst und Berlinerblau ausscheidet.

Jodkalium giebt einen schön rothen Niederschlag, der sich in überschüssigem Jodkalium, wie auch in überschüssiger Lösung des Quecksilberoxydsalzes wieder auflöst. In beiden Fällen entstehen leicht lösliche Doppelsalze.

Chlorwasserstoff oder Chlormetalle bringen in den Lösungen der Quecksilberoxydsalze keinen Niederschlag hervor, wenn diese nicht sehr concentrirt sind. Dieser Charakter unterscheidet sie sehr scharf von den Oxydulsalzen, welche in diesem Falle, wenn sie auch noch so verdünnt sind, weißes unlösliches Quecksilberchlorür liefern. Wenn eine Lösung ein Quecksilberoxydsalz und zugleich ein Quecksilberoxydulsalz enthält, so giebt sich letzteres bei Zusatz von Salzsäure durch den weißen Niederschlag zu erkennen; nachdem dieser Niederschlag abfiltrirt und so alles Quecksilberoxydul abgeschieden ist, prüft man die Lösung mit Kali, ob dadurch gelbes Quecksilberoxyd oder mit Jodkalium, ob dadurch rothes Quecksilberjodid gefällt wird.

Salpetersaures Quecksilberoxyd.

§ 1091. Man erhält salpetersaures Quecksilberoxyd, wenn man Quecksilber in Salpetersäure auflöst und so lange mit Salpetersäure kocht, bis sich keine orangerothen Dämpfe mehr entwickeln. Das neutrale Salz kann wohl als in der Lösung existirend angenommen werden; wird diese aber verdampft, so krystallisirt beim Erkalten basisch salpetersaures Quecksilberoxyd, $2HgO.NO^5+2HO$. Auch durch Alkohol wird aus jener Lösung kein neutrales, sondern das zweibasische Salz gefällt. Wird aber die Lösung mit überschüssiger Säure bis zur Syrupsdicke eingedampft, so setzt sie krystallisirtes neutrales Salz ab, wenn man sie einige Zeit in eine Kältemischung stellt. Wird jenes zweibasische Salz mit viel Wasser behandelt, so zerfällt es in eine saure Lösung und in weißes Pulver $3HgO.NO^5+HO$. Diese Verbindung ist merkwürdig wegen ihrer Beständigkeit, da

sie weder von Salpetersäure, noch von Schwefelsäure, leicht angegriffen wird. Durch längeres Sieden mit Wasser wird ihm noch immer mehr Säure entzogen. Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt beim Kochen mit metallischem Quecksilber salpetersaures Quecksilberoxydul.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

§ 1092. Wird Quecksilber mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich schwefelsaures Quecksilberoxyd in Form eines weißen krystallinischen Pulvers. Die Erhitzung muß aber fortgesetzt werden, bis sich reichliche Dämpfe von Schwefelsäure entwickeln, weil sonst Oxydulsalz dem Oxydsalze beigemengt bleibt. In chemischen Fabriken wird dies Salz oft dargestellt behufs der Bereitung von Quecksilberchlorid. Man erhitzt dann in einer Glasretorte 1 Th. Quecksilber mit 1 Th. oder etwas mehr concentrirter Schwefelsäure. Wenn dann kein Quecksilber mehr sichtbar ist, wird die Masse im Sandbade völlig eingetrocknet. Dies Salz ist dann wasserfrei. Mit viel Wasser übergossen liefert es ein basisches gelbes Salz $3HgO.\dot{S}O^3$, welches in der Medicin den Namen Turpethum minerale führt; aus der Auflösung krystallisirt beim Verdampfen ein sehr saures Salz. Durch längeres Kochen mit Wasser wird ihm stets mehr Säure entzogen, bis endlich nur Quecksilberoxyd zurückbleibt.

Chromsaures Quecksilberoxyd.

§ 1093. Wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd in eine Auflösung von saurem chromsauren Kali gießt, oder wenn man gelbes Quecksilberoxyd mit dem sauren chromsauren Kali kocht, so entsteht ein ziegelrother Niederschlag, $3HgO.CrO^3$. Läßt man aber die rothe Modification des Quecksilberoxydes lange mit dem sauren chromsauren Kali kochen, so erhält das Salz $4HgO.CrO^3$.

Kohlensaures Quecksilberoxyd.

§ 1094. Wird eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd tropfenweise in eine stark überschüssige Lösung von neutralem kohlensauren Kali getröpfelt, so entsteht ein ocherbrauner Niederschlag von kohlensaurem Quecksilberoxyd, $4\,HgO.CO^2$. Nimmt man, statt des einfach kohlensauren Kali, doppelt kohlensaures Kali, so entspricht der braune Niederschlag der Formel $3\,HgO.CO^2$. Die Niederschläge, welche man erhält, wenn kohlensaure Alkalien in eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gegossen werden, sind von sehr complicirter Zusammensetzung, weil sich anfangs basische Quecksilbersalze niederschlagen.

Knallsaures Quecksilberoxyd.

§ 1095. Das Quecksilberoxyd bildet mit der Knallsäure, C^2NO oder CyO, ein furchtbar heftig explodirendes Salz, dessen Säure dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie die Cyansäure. Dieses Salz dient zur Bereitung der Zündhütchen. Man erhält das knallsaure Quecksilberoxyd bei der Einwirkung von Alkohol auf saures salpetersaures Quecksilberoxyd. Man löst 1 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure von 35—40° Baumé, und setzt dieser Lösung nach und nach 11 Th. Alkohol von 86% zu. Das Ganze wird erwärmt, wo dann unter heftiger Entwickelung braunrother Dämpfe eine lebhafte Einwirkung Statt findet. Beim Erkalten scheiden sich gelblich weiße kleine Krystalle ab. Gewöhnlich wird diese Arbeit in großen Glasretorten ausgeführt, die mit guten Kühlapparaten versehen sind, um die entwickelten Dämpfe möglichst gut zu verdichten. Das Destillat kann bei der nächsten Arbeit einen Theil des Alkohols ersetzen.

Das knallsaure Quecksilberoxyd gehört unter allen bekannten Körpern zu denen, die mit der größten Heftigkeit explodiren; man muß es deßhalb mit größter Vorsicht handhaben, vorzüglich wenn es trocken ist. Es detonirt, wenn es mit einem harten Körper gestoßen oder gerieben wird. Es löst sich in

siedendem Wasser, aber beim Erkalten krystallisirt die größte Menge wieder aus der Lösung.

Es wird zu den Zündhütchen nach dem eben angegebenen Verfahren bereitet; nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser und dem Abtropfen, bis es nur noch 20% Wasser enthält, wird es mit $^4/_{10}$ seines Gewichts Salpeter gemischt; man reibt beide Salze feucht auf einer Marmorplatte mit einem Reibholz aus Guajakholz genau unter einander. Es wird dann etwas von diesem Teige in jede Kupferkapsel gebracht nnd trocknen gelassen. Oft wird diese Zündmasse noch mit einem Firniß überzogen, um sie vor dem Einfluß der Feuchtigkeit zu schützen.

Amid-Quecksilberoxyd.

§ 1096. Wird Quecksilberoxyd, HgO, mit gesättigtem wässrigen kohlensäurefreien Ammoniak in großem Ueberschusse übergossen, so erhält man ein gelbes Pulver, was rasch gewaschen und unter einer Glocke neben etwas gebranntem Kalk getrocknet werden muß. Seine Zusammensetzung entspricht zwar der Formel: $4HgO.NH^3+2HO$; aber als richtiger ist dafür die Formel: $3HgO.HgNH^2+3HO$ zu betrachten; wonach der Körper kein Ammoniak, NH^3, sondern Amid NH^2 enthält. Bei der Darstellung muß der Luftzutritt völlig abgehalten werden, weil die Verbindung sonst Kohlensäure aus der Luft anziehen würde. Die Flasche, worin sich das Quecksilberoxyd befindet, muß deshalb ganz mit Ammoniak angefüllt und darauf gut verschlossen werden. Mit dem gelben Quecksilberoxyde geht diese Bildung rascher von Statten, als mit dem rothen; man läßt es mehrere Tage unter öfteren Umschütteln auf einander einwirken. Bei langem Verweilen unter der Luftpumpe verliert dieser Körper allmählig sein Wasser; wenn sich dann sein Gewicht constant zeigt, so hat er die Formel $3HgO.HgNH^2$. Das Austrocknen kann bei 130° sehr rasch ohne Zersetzung geschehen.

Das Hydrat des Amid-Quecksilberoxydes ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Kalte Kalilösung ist fast ohne Wirkung auf dasselbe; beim Kochen entwickelt es damit Ammoniak; aber

erst nach lang dauerndem Kochen ist diese Zersetzung vollendet. Nach der Entwässerung ist die Verbindung noch beständiger als vorher, denn Kali wirkt nun erst zersetzend darauf ein, wenn es damit geschmolzen wird. Dies Oxyd besitzt alle Charaktere einer kräftigen Basis; es verbindet sich mit Säuren zu wahren Salzen. Es zieht fast ebenso begierig Kohlensäure aus der Luft an, als Kalk oder Baryt; das kohlensaure Salz wird bei 100° nicht zersetzt. Dies Oxyd treibt das Ammoniak ebenso kräftig aus seinen Salzen aus, wie Kalk und Baryt. In seinen Salzen entspricht 1 Aeq. dieser Basis, welche 1 Aeq. Säure sättigt, der Formel $3HgO.HgNH^2$. Man kennt von diesem merkwürdigen Körper jetzt folgende Verbindungen:

Oxyd-Trihydrat	$3HgO.HgNH^2 + 3HO$,
Oxyd-Hydrat	$3HgO.HgNH^2 + HO$,
Oxyd, wasserfrei	$3HgO.HgNH^2$,
Schwefelsaures Oxyd . . .	$(3HgO.HgNH^2).SO^3$,
Kohlensaures wasserhaltiges Oxyd	$(3HgO.HgNH^2).CO^2 + HO$,
Kohlensaures Oxyd bei 135° getrocknet	$(3HgO.HgNH^2).CO^2$,
Oxalsaures Oxyd	$(3HgO.HgNH^2).C^2O^3$,
Salpetersaures Oxyd	$(3HgO.HgNH^2).NO^5 + HO$,
Bromsaures Oxyd	$(2HgO.HgNH^2).BrO^5$,

Auf ganz analogem Wege, wie man aus andern Oxyden die entsprechenden Haloidverbindungen erhält, giebt auch dies Amid-Quecksilberoxyd die folgenden Verbindungen:

Chlorür	$(3HgO.HgCl).HgNH^2$,
Ein anderes Chlorür . .	$3HgCl.HgNH^2$
Jodür	$(2HgO.HgJ).HgNH^2$.

Schwefelsaures Amid-Quecksilberoxyd.

§ 1097. Wenn man schwefelsaures Quecksilberoxyd, $HgO.SO^3$, in kleinen Portionen in Aetzammoniak einträgt, so löst es sich darin in großer Menge auf; verdünnt man aber die Lösung

mit viel Wasser, so entsteht ein reichlicher weißer Niederschlag (früher Turpethum ammoniacale genannt) ($3HgO.HgNH^2$). SO^3, der sich als schwefelsaures Amid-Quecksilberoxyd betrachten läßt. Jedoch scheint dieser Körper hiebei nicht stets von constanter Zusammensetzung erhalten zu werden.

Kohlensaures Amid-Quecksilberoxyd.

§ 1098. Dies Salz entsteht durch direkte Verbindung, wenn Amid-Quecksilberoxyd in Wasser suspendirt und mit Kohlensäure in Berührung gesetzt wird. Es ist ein wasserhelles gelbes unlösliches Salz, was bei 140° sein Wasser verliert.

Oxalsaures Amid-Quecksilberoxyd.

§ 1099. Um dies Salz zu erhalten, läßt man oxalsaures Quecksilberoxyd durch doppelte Zersetzung erhalten, mit Aetzammoniak im Ueberschuß digeriren. Es bildet ein weißes körniges Pulver, was beim Erwärmen explodirt.

Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel.

§ 1100. Schwefelwasserstoff fällt aus der Auflösung eines Quecksilberoxydulsalzes einen schwarzen Niederschlag von Halbschwefelquecksilber, Hg^2S, welches dem Oxydul Hg^2O entspricht; beim Erwärmen zersetzt sich dieser Niederschlag aber sehr rasch, selbst unter Wasser, in metallisches Quecksilber und Schwefelquecksilber HgS.

Wird Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösung eines Quecksilberoxydsalzes geleitet, so entsteht anfangs ein weißer Niederschlag, der eine Verbindung von Schwefelquecksilber, HgS, mit dem in Lösung befindlichen Salze ist. So liefert schwefelsaures Quecksilberoxyd, $HgO.SO^3$, eine Verbindung: $HgO.SO^3 + 2HgS$; salpetersaures Quecksilberoxyd, $HgO.NO^5$, giebt einen Niederschlag: $HgO.NO^5 + 2HgS$; Quecksilberchlorid, $HgCl$, giebt die Verbindung $HgCl + 2HgS$. Sättigt man aber die Flüssigkeit vollständig mit Schwefelwasserstoffgas, so werden diese Ver-

bindungen vollständig zersetzt und der schwarze Niederschlag ist dann reines Schwefelquecksilber HgS. Wird dieser Niederschlag in einer Retorte erhitzt, so sublimirt er unzersetzt vollständig; der so erhaltene Körper zeigt ein strahlig krystallinisches Gefüge; er giebt ein rothes Pulver, hat dieselbe Zusammensetzung wie der schwarze Niederschlag, und ist der bekannte Zinnober. Denselben Körper erhält man, wenn man Quecksilber und Schwefel längere Zeit zusammenreibt; es bildet sich ein schwarzes Pulver, früher Aethiops mineralis genannt. Um das Schwefelquecksilber zu bereiten, reibt man 6 Th. Quecksilber und 1 Th. Schwefel innig zusammen, durch Sublimation des Pulvers erhält man Zinnober. Dies Schwefelquecksilber kommt auch natürlich vor, meistens in derben dunkelrothen Massen, seltener in dunkelrothen glänzenden Krystallen, deren Grundform ein Rhomboëder von 71° ist. Der Zinnober ist das hauptsächlichste Quecksilbererz.

Bei dem gewöhnlichen Drucke einer Atmosphäre verflüchtigt sich der Zinnober, ohne vorher zum Flusse zu kommen; sein gelbbrauner Dampf hat eine Dichtigkeit von 5,4. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Dichtigkeit des Zinnobers 8,1.

Das Schwefelquecksilber, HgS, von vorzüglich schön rother Farbe, wird unter dem Namen Vermillon in der Aquarell- und Oel-Malerei angewandt. Der schönste Vermillon wird durch Einwirkung alkalischer Polysulfurete auf Schwefelquecksilber erhalten. Man reibt 2—3 Stunden lang 300 Th. Quecksilber und 114 Th. Schwefel zusammen, fügt dann 75 Th. Kalihydrat und 400 Th. Wasser hinzu. Man hält das Ganze in einer Temperatur von etwa 45° und rührt von Zeit zu Zeit um; das schwarze Pulver wird dabei rasch roth. Sobald es die gehörige Nüance angenommen hat, wäscht man es rasch mit warmen Wasser aus. Bei noch längerer Dauer der Einwirkung würde die Masse von Neuem braun werden. Man erhält auch einen schönen Vermillon, wenn man gewöhnlichen Zinnober, der zu einem unfühlbaren Pulver zerrieben ist, bei 50° längere Zeit mit einer Auflösung von Schwefelkalium digerirt. Die Farbenveränderung des schwarzen Schwefelqueck-

silbers in Berührung mit Schwefelkalium oder Schwefelammonium ist bis jetzt noch nicht genügend erklärt.

Auf den Quecksilberhütten wird der Zinnober im Großen dargestellt. Zu Idria in Krain bringt man 100 Th. Quecksilber mit 18 Th. Schwefelpulver in kleine hölzerne Tonnen, die man 3—4 Stunden lang um ihre horizontale Achse laufen läßt; das schwarze Schwefelquecksilber wird dann in gußeisernen Gefäßen sublimirt, die mit irdenen Deckeln verschlossen sind, an denen sich der Zinnober verdichtet.

Durch Rösten an der Luft wird das Schwefelquecksilber leicht zersetzt; es entwickelt sich schweflige Säure und metallisches Quecksilberoxyd destillirt über; auch von Wasserstoff, Kohle und vielen Metallen wird es leicht zersetzt. Nicht oxydirende Säuren greifen ihn nur sehr schwierig an; concentrirte Salpetersäure und vorzüglich Königswasser wirken aber stark darauf ein.

Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor.

§ 1101. Man kennt zwei Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor:

Das Quecksilberchlorür, Hg^2Cl oder Calomel,

Das Quecksilberchlorid, $HgCl$ oder Sublimat.

Das Quecksilberchlorür, Hg^2Cl, häufig Calomel genannt, erhält man durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer verdünnten Auflösung von Kochsalz, wobei man die Lösung des ersteren in die des letzteren gießt; das Quecksilberchlorür wird als ein weißes Pulver gefällt. Auch durch Einwirkung von metallischem Quecksilber auf Quecksilberchlorid, $HgCl$, kann das Chlorür erhalten werden. Man mengt dann 4 Th. Sublimat und 3 Th. Quecksilber genau unter einander; um hiebei das Stäuben zu vermeiden, benetzt man das Gemenge mit Alkohol. Dies innig gemischte Pulver wird dann im Sandbade in einem großen Kolben sublimirt. Der Calomel verdichtet sich als Sublimat an den oberen Wänden des Kolbens. Da das Chlorür bei dieser Bereitungsweise leicht Chlorid enthalten kann, so muß man das feingepulverte Chlorür

mit siedendem Wasser auswaschen, bis das Waschwasser nicht mehr von Kali und Schwefelwasserstoff gefällt wird. In chemischen Fabriken stellt man Calomel auf die Weise dar, daß man schwefelsaures Quecksilberoxydul, $Hg^2O . SO^3$, und Chlornatrium mit einander erhitzt. Da aber die Bereitung dieses Salzes mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist, so ersetzt man dies Salz durch ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd, $HgO . SO^3$, und von metallischem Quecksilber. Man nimmt 16 Th. Quecksilber; die eine Hälfte desselben wird in schwefelsaures Oxyd (§ 1092) verwandelt und mit der andern Hälfte Quecksilber innig gemengt. Dazu reibt man noch 3 Th. Chlornatrium und sublimirt das Ganze. Für den pharmaceutischen Gebrauch muß der Calomel sehr fein gepulvert sein. Man erhält ihn gleich als feinstes unfühlbares Pulver, wenn die Sublimation in einem Gefäße vorgenommen wird, dessen weiter und kurzer Hals in eine geräumige Vorlage mündet, worin sich das Chlorür schon verdichtet, ehe sein Dampf die Wände berührt. Als Vorlage dient hier gewöhnlich ein irdener Wasserbehälter. Der so erhaltene Calomel muß mit siedendem Wasser gewaschen werden, bis das letzte Waschwasser weder durch Kali noch durch Schwefelwasserstoff mehr getrübt wird.

Bei der Sublimation von großen Massen von Calomel erhält man oft schöne durchsichtige Krystalle, nämlich quadratische Prismen mit oktaedrischer Zuspitzung. Diese Krystalle, welche sich durch ihr bedeutendes Refractions- und Dispersionsvermögen auszeichnen, gehören dem zweiten Krystallsysteme an. Vom Lichte wird das Chlorür langsam zersetzt; es färbt sich grau; unter Entweichen von Chlorgas wird Quecksilber metallisch ausgeschieden. Die Dichtigkeit dieses Körpers ist 6,5. Bei gewöhnlichem Atmosphärendruck fällt sein Schmelzpunkt fast ganz mit dem zusammen, bei dem er sich verflüchtigt. Seine Dampfdichte ist 8,2. Das gasförmige Chlorür enthält also:

1 Vol.	Quecksilberdampf	6,976
½ „	Chlor	1,220
1 Vol.	Quecksilberchlorürdampf	8,196

Das Quecksilberchlorür ist in Wasser äußerst wenig löslich, denn eine Auflösung von 1 Th. Chlorwasserstoff in 250,000 Th. Wasser trübt sich noch sehr deutlich mit salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Chlorwasserstoffsäure löst es nach langem Kochen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber als Chlorid, HgCl, auf. Concentrirte Salpetersäure giebt mit Calomel rasch Chlorid und salpetersaures Oxyd. Königswasser und Chlorwasser lösen es schnell als Sublimat auf. Quecksilberchlorür absorbirt trocknes Ammoniakgas und giebt damit eine schwarze Verbindung $Hg^2Cl + NH^3$. Mit wässrigem Ammoniak behandelt, giebt es ein graues Pulver $Hg^2Cl.HgNH^2$.

In der Medicin findet der Calomel vielfache Anwendung.

Quecksilberchlorid, HgCl.

§ 1102. Quecksilberchlorid oder ätzender Sublimat, HgCl, entsteht, wenn Quecksilber in Königswasser gelöst wird, worin überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthalten ist; nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure nimmt man die Masse in siedendem Wasser auf, wo sich dann beim Erkalten das meiste Chlorid in farblosen Krystallnadeln absetzt. Im Großen stellt man es gewöhnlich auf die Weise dar, daß man ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Chlornatrium in einem Sublimationsgefäße auf dem Sandbade erhitzt. Das Quecksilberchlorid, was sich hiebei bildet und gasförmig erhebt, legt sich an die oberen Wände des Kolbens an. Wegen der Giftigkeit der Dämpfe muß diese Arbeit unter einem sehr gut ziehenden Rauchfange ausgeführt werden. Das schwefelsaure Quecksilberoxyd enthält oft etwas Oxydulsalz beigemengt, was dann beim Erhitzen mit Chlornatrium Quecksilberchlorür liefert. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, setzt man dem Gemenge gewöhnlich etwas Mangansuperoxyd zu. Der Sublimat schmilzt bei bedeutend niedrigerer Temperatur, als zu seiner Sublimation nöthig ist; man benutzt diesen Umstand, um dem sublimirten Produkte mehr Festigkeit zu geben. Zu diesem Zwecke verstärkt man das Feuer gegen das Ende der Arbeit, der halbgeschmolzene

Sublimat zeigt sich nach dem Erkalten viel fester und dichter als sonst.

Nach dem Abkühlen zerschlägt man die gläsernen Destillationsgefäße und nimmt den Kuchen von Quecksilberchlorid heraus.

Es bildet farblose Massen, von 6,5 Dichtigkeit; es schmilzt bei 265° und siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 295°. Sein Dampf ist farblos; er hat eine Dichtigkeit von 9,42. Der Quecksilberchlorid-Dampf enthält also:

1 Vol. Quecksilberdampf	6,976
1 „ Chlor	2,440
1 Vol. Quecksilberchlorid-Dampf . .	9,416

Das Chlorid fordert zu seiner Lösung 16 Th. kaltes und 3 Th. siedendes Wasser; die Curve seiner Löslichkeit ist auf der Tafel Bd. I, S. 456 mit aufgeführt. Alkohol löst den Sublimat noch reichlicher auf als Wasser, 1 Th. Salz löst sich in 2⅓ Th. kaltem absoluten und 1⅙ Th. siedendem Alkohol; von kaltem Aether werden 3 Th. zur Lösung erfordert.

Das Quecksilberchlorid löst sich in großer Menge in Chlorwasserstoffsäure, vorzüglich beim Erwärmen, so daß die Lösung beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Der ätzende Sublimat wird bei chemischen Arbeiten häufig zur Darstellung von Chlorverbindungen angewandt; so sahen wir (§ 943), daß bei der Destillation von 5 Th. Sublimat mit 1 Th. Zinnfeile Zinnchlorid erhalten wird. Viele Substanzen entziehen ihm die Hälfte seines Chlors schon auf nassem Wege, so daß sich Chlorür bildet; bei Mitwirkung des Sonnenlichts geht diese Zersetzung noch rascher von Statten.

Das Quecksilberchlorid wird in der Medicin vorzüglich gegen syphilitische Krankheiten angewandt; da es ein heftiges Gift ist, so erfordert seine Anwendung überall die größte Vorsicht. Man bedient sich desselben vortheilhaft, um Holz gegen Insecten zu schützen; so kann man hölzerne Bettstellen wesentlich gegen das Eindringen von Wanzen schützen, wenn man dieselben, vorzüglich an den Fugen, mit einer schwachen Auflösung von Sublimat tränkt. Auch für naturwissenschaftliche Objekte und

anatomische Präparate ist das Tränken mit Sublimat häufig ein sehr brauchbares Conservationsmittel.

Das Quecksilberchlorid bildet mit vielen Chlormetallen krystallisirbare Doppelchlorüre. Mit Chlorkalium hat man drei Doppelsalze erhalten: $KCl + HgCl + HO$, dann $KCl + 2HgCl + 2HO$, und $KCl + 4HgCl + 4HO$. Mit Chlorammonium kennt man nur eine Verbindung: $NH^4Cl + HgCl + HO$, welche mit der entsprechenden Chlorkalium-Verbindung isomorph ist.

Die Niederschläge, welche durch reine und kohlensaure Alkalien in einer Auflösung von Quecksilberchlorid erzeugt werden, sind in ihrer Zusammensetzung je nach dem Verhältnisse der Reagentien, nach der Temperatur und Concentration der Lösungen sehr verschieden. Mit überschüssigen Alkalien erhält man gelbes oder rothes Quecksilberoxyd; setzt man aber weniger Alkali hinzu, so erhält man einen grauen, rothen oder violetten Niederschlag, ein Oxychlorid, den Formeln $2HgO.HgCl$, $3HgO.HgCl$, oder $4HgO.HgCl$ entsprechend. Aehnliche Verbindungen entstehen, wenn man Quecksilberoxyd mit einer Auflösung des Chlorides sieden läßt.

Ammoniak fällt die Sublimatlösung milchweiß; der Niederschlag ist aber keineswegs immer von derselben Zusammensetzung. Man hat früher alle diese so erhaltenen weißen Verbindungen unter den Namen Mercurius praecipitatus albus, weißer Präcipitat, zusammengefaßt; jetzt unterscheidet man aber mehrere dieser Körper. Wird eine Sublimatlösung in wässriges Ammoniak gegossen und der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, so entspricht die Zusammensetzung des weißen Körpers der Formel $Hg_2Cl.NH^2$ oder $HgCl.HgNH^2$. Da kein Ammoniak, sondern Amid NH^2 (§ 514) darin enthalten ist, so nennt man ihn Quecksilber-Amid-Chlorid. Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2HgCl + 2NH^3 = NH^4Cl + HgCl.HgNH^2.$$

Beim Erhitzen entwickelt er Ammoniak und Quecksilberchlorür-Ammoniak, $2Hg^2Cl.NH^3$, und es bleibt in der Retorte ein rother Körper, $2HgCl + NH^3$, der bei 350° auch zersetzt wird.

Durch kochendes Wasser wird das Quecksilber-Amid-Chlorid zersetzt; setzt man das Kochen fort, bis sich keine weitere Veränderung mehr wahrnehmen läßt, so erhält man eine gelbe Verbindung von der Formel: $(2\,HgO.\,HgCl)\,HgNH^2$, die man als das Chlorür des Amid-Quecksilberoxydes $3\,HgO.\,HgNH^2$ betrachten kann, und wirklich kann man auch daraus durch Kali dies Amid-Quecksilberoxyd abscheiden.

Wird reines Ammoniak in eine Sublimatlösung getröpfelt, so daß aber diese stets noch in großem Ueberschusse zugegen ist, so erhält man einen weißen Niederschlag, dessen Formel $3\,HgCl.\,HgNH^2$ ist, also die dem Amid-Quecksilberoxyd entsprechende Verbindung, worin aller Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist. Dieser Niederschlag wird rasch zersetzt, selbst beim Waschen mit kaltem Wasser.

Verbindungen des Quecksilbers mit Brom.

§ 1103. Das Quecksilber giebt mit Brom zwei den Chlorverbindungen entsprechende Haloide. Das Quecksilberbromür, Hg^2Br, wird durch Bromkalium aus einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Der weiße Niederschlag ist in Wasser fast unlöslich. Er läßt sich unverändert sublimiren. Quecksilberbromid, $HgBr$, erhält man, wenn Quecksilber mit etwas Wasser und darauf mit Brom übergossen wird. Das Quecksilber löst sich rasch auf und durch Abdampfen der Lösung erhält man farbloses krystallisirtes Quecksilberbromid, was sich unverändert sublimiren läßt. Mit den Chlorüren der Alkalien bildet es krystallisirbare Doppelsalze.

Verbindungen des Quecksilbers mit Jod.

§ 1104. Jodkalium fällt aus einer Auflösung von Quecksilberchlorid rothes Quecksilberjodid, HgJ. Dieselbe Verbindung erhält man durch Zusammenreiben von gleichen Aequivalenten Quecksilber und Jod, wobei man das Gemenge mit etwas Alkohol benetzt. Das Quecksilberjodid löst sich sehr reichlich

in einer warmen Auflösung von Jodkalium, beim Erkalten setzt es sich in der gesättigten Lösung in schön rothen Krystallen ab. Beim Erhitzen wird das rothe Jodid plötzlich hellgelb, ohne seine Zusammensetzung zu ändern; bei weiterem Erhitzen schmilzt es zu einer hellgelben Flüssigkeit und endlich sublimirt es zu gelben Krystallen. Das geschmolzene, wie das in Krystallen sublimirte gelbe Jodid behält oft seine Farbe auch nach dem Erkalten; ritzt oder reibt man es aber mit einem harten Körper, so färbt es sich zuerst nur an der geritzten Bruchstelle roth, allmählig pflanzt sich aber diese Veränderung durch die ganze Masse fort; sehr schnell geht diese Umwandlung vor sich, wenn das Jodid pulverig ist. Diese beiden Modificationen des Quecksilberjodids unterscheiden sich aber nicht blos durch ihre Farbe, sondern auch durch ihre Krystallformen; die Grundform der rothen Krystalle ist ein Quadratoktaëder des zweiten Krystallsystems, die gelben Krystalle gehören dagegen dem vierten Systeme an.

Das Quecksilberjodid läßt sich unverändert sublimiren; seine Dampfdichte ist = 15,68 gefunden; dies ist die größte Dichtigkeit, welche bisher bei einem gasförmigen Körper beobachtet ist. Das Quecksilberjodid ist in Wasser sehr wenig löslich; 1 Th. desselben fordert gegen 150 Th. Wasser zur Lösung.

Quecksilberjodür, Hg^2J, erhält man als schmutzig grünlichen Niederschlag, wenn eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Jodkalium gefällt wird. Bei raschem Erhitzen kann es unzersetzt sublimirt werden; bei langsamem Erhitzen zersetzt es sich in metallisches Quecksilber und Jodid.

Verbindung des Quecksilbers mit Cyan.

§ 1105. Man kennt bisher nur eine Verbindung des Quecksilbers mit Cyan, nämlich das dem Oxyde entsprechende Cyanid, **Hg Cy**. Man erhält dasselbe beim Auflösen von Quecksilberoxyd in Cyanwasserstoffsäure, die man durch Destillation von Kaliumeisencyanür mit verdünnter Schwefelsäure darstellt. Gewöhnlich bereitet man es in Laboratorien auf folgende Weise:

Man läßt 2 Th. Berlinerblau und 1 Th. Quecksilberoxyd mit 8 Thl. Wasser sieden; die kochend filtrirte Lösung setzt beim Erkalten wasserfreie farblose Prismen von Quecksilbercyanid ab. Sollte die Lösung etwas Eisen enthalten, so müßte man sie noch mit etwas Quecksilberoxyd kochen und filtriren. Auch wenn man 2 Th. Kaliumeisencyanür mit 3 Th. schwefelsaurem Quecksilberoxyd und 15—20 Th. Wasser kocht, krystallisirt beim Erkalten der Lösung Quecksilbercyanid.

Das Cyan hat zum Quecksilber eine sehr beträchtliche Verwandschaft, so daß Quecksilberoxyd sogar Cyankalium zersetzt, Kali frei macht und Quecksilbercyanid bildet. Das Quesilberoxyd wird nach längerem Kochen mit einer Cyanidlösung von dieser gelöst, die Lösung liefert hernach Krystalle von Quecksilberoxycyanür. Viele Cyanmetalle bilden mit Quecksilbercyanid krystallisirbare Doppelcyanüre. Cyanquecksilberkalium, $KCy + HgCy$, krystallisirt in regulären Oktaedern. Auch mit den Chlorüren, Bromüren und Jodüren der Alkalien verbindet sich das Quecksilbercyanid, und giebt mit mehreren derselben schön krystallisirbare Verbindungen.

Verbindung des Quecksilbers mit Stickstoff.

§ 1106. Wenn man über Quecksilberoxyd, was auf nassem Wege dargestellt ist, trocknes Ammoniakgas leitet, bis jenes völlig gesättigt ist und nun im Oelbade langsam auf 150° erwärmt, unter fortwährendem Durchleiten von Ammoniakgas, so erhält man ein braunes Pulver, Stickstoffquecksilber, Hg^3N. Um daraus ein wenig beigemengtes Oxydul zu entfernen, zieht man es mit etwas verdünnter Salpetersäure aus. Das Stickstoffquecksilber detonirt nicht nur beim Erhitzen; sondern wenn es gut bereitet ist auch durch den Stoß, so wie, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung kommt. Andere Säuren lösen es auf und bilden damit Quecksilbersalze und Ammoniaksalze.

Bestimmung des Quecksilbers; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1107. Das Quecksilber wird meistens als Metall bestimmt, bisweilen auch als Chlorür, Hg^2Cl. Um das Quecksilber aus seinen Verbindungen so abzuscheiden, daß man es gut wägen kann, verfährt man folgender Maßen: Man nimmt ein Rohr ab von schwer schmelzbarem Glas, ähnlich den zur organischen Elementar-Analyse dienenden; es wird am einen Ende so ausgezogen, wie es Fig. 557 angiebt; nämlich in der Mitte des ausgezogenen Endes wird die Kugel A aufgeblasen.

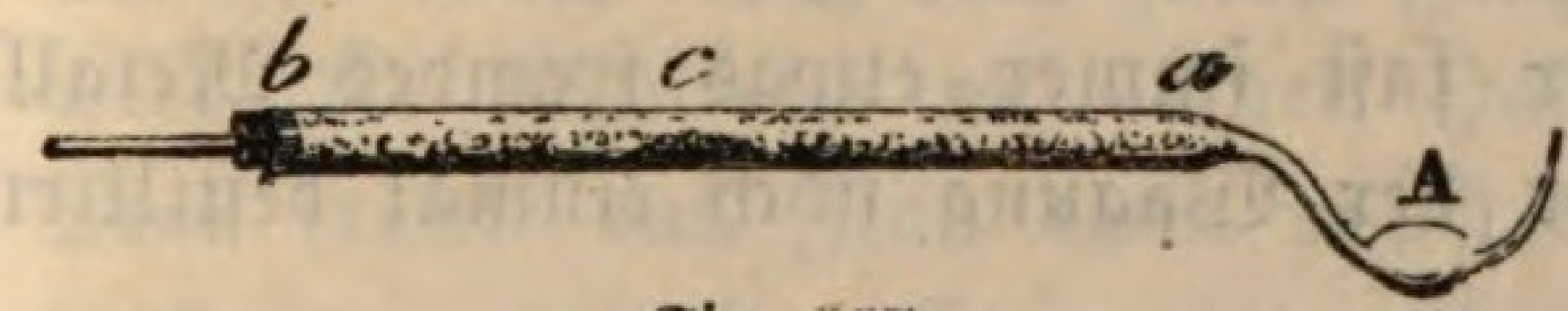


Fig. 557.

An das Ende a des weiten Rohrs ab bringt man einen lockeren Asbestpfropfen; auf diesen füllt man eine Schicht gebrannten Kalk, worauf bei c die genau abgewogene quecksilberhaltige Substanz zu liegen kommt; der Rest des Rohrs wird mit Kalk gefüllt. Man legt das Rohr in einen Eisenblechofen und leitet einen Strom von trocknem Wasserstoffgas durch das Rohr. Nun wird der vordere mit Kalk gefüllte Theil des Rohrs, ca, zuerst erhitzt und allmählig auch Kohlen an das Ende b gelegt. Die quecksilberhaltige Verbindung zersetzt sich in der Hitze, und der Quecksilberdampf wird durch den Strom von Wasserstoffgas in die Kugel A geführt. Diese wird nach beendigter Zersetzung abgeschnitten, mit dem Quecksilber gewogen, das Quecksilber ausgeleert; das Kugelrohr wird zur Sicherheit noch mit etwas Salpetersäure gereinigt und mit destillirtem Wasser nachgespült, darauf getrocknet und wieder gewogen. So erhält man das Gewicht des verdichteten Quecksilbers. Um genaue Resultate zu erhalten, muß man die Kugel recht kalt erhalten, damit der entweichende Wasserdampf keinen Quecksilberdampf mit fort reißt.

Enthält die Quecksilberverbindung Salpetersäure, so muß man statt des Kalks metallisches Kupfer anwenden, damit

dieses die salpetrigen Dämpfe zersetzt, die sonst das Quecksilber in der Glaskugel A angreifen würden.

§ 1108. Die Flüchtigkeit des Quecksilbers wird gewöhnlich benutzt, um es von anderen Metallen zu scheiden. Ist es in Auflösungen vorhanden; so fällt man es immer mit Schwefelwasserstoff; aus dem gefällten Schwefelquecksilber wird dann das Metall durch Erhitzen mit etwas gebranntem Kalk in einem Strome von Wasserstoffgas abdestillirt. Hat man das Quecksilber als Schwefelmetall mit andern Schwefelmetallen gemengt, so geht bei der Destillation mit Kalk nur Quecksilber über.

Bisweilen fällt man das Quecksilber aus seinen Auflösungen als Metall durch ein Eisenblech oder durch Zinnchlorür: da das so gefällte Quecksilber aber fast immer etwas fremdes Metall aufnimmt, so muß es vor der Wägung noch einmal destillirt werden.

Legirungen des Quecksilbers oder Amalgame.

§ 1109. Das Quecksilber verbindet sich mit sehr vielen Metallen; die so gebildeten Legirungen nennt man Amalgame; bei Ueberschuß des Quecksilbers sind sie flüssig, bei Ueberschuß des anderen Metalls dagegen fest. Schon geringe Mengen eines fremden Metalls genügen, um die Flüssigkeit des Quecksilbers, wie auch seine anderen physikalischen Eigenschaften wesentlich zu modificiren.

Quecksilber und Kalium oder Natrium verbinden sich unter Wärmeentwickelung; die so entstehenden teigartigen Amalgame zersetzen das Wasser. Mit Blei und Zinn giebt Quecksilber je nach dem Verhältniß der Mischung verschieden flüssige Amalgame; werden diese bis zum Schmelzen erwärmt, so scheiden sich bei langsamer Abkühlung krystallisirte Amalgame aus, welche Verbindungen nach festen Verhältnissen darstellen. In der Natur kommt ein Silberamalgam, gewöhnlich der Formel Hg^2Ag entsprechend, in Dodekaedern des regulären Systems krystallisirt vor. Durch Erhitzen läßt sich aus allen Amalgamen das Quecksilber vollständig abdestilliren.

Die Spiegelbelegung mit Zinnamalgam.

§ 1110. Um Glasplatten undurchsichtig und spiegelnd zu machen, werden dieselben auf der Rückseite mit Zinnamalgam überzogen; und zwar geschieht dies in den Spiegelfabriken auf folgende Weise: die Glasplatte wird zuerst auf die früher angegebene Weise (§ 683) geebnet und polirt. Man legt ein Stück Zinnfolie von der Größe der Glasplatte auf einen glatten ebenen Marmortisch, der am Rande ringsum mit einer Rille und hölzernen Rahmen versehen ist. Dieser Tisch läßt sich so bewegen, daß man seine Ebene in verschiedene geneigte Lagen bringen kann. Auf dem zuerst ganz horizontal stehenden Tische wird die Zinnfolie mit einer Hasenpfote genau ausgebreitet. Man tränkt das Zinn dann vollständig mit etwas Quecksilber, was man mit der Hasenpfote über die ganze Oberfläche verbreitet. Darauf übergießt man sie mit einer 4—5 Millimeter hohen Schicht von Quecksilber. Die Glasplatte wird nun vom Rande des Tisches her so vorgeschoben, daß ihr Rand das überschüssige Quecksilber vor sich her treibt, was dann in die den Tisch umgebenden Rinnen abfließt. Indem die Glasplatte so aufgeschoben wird, verdrängt sie einen großen Theil des überschüssigen Quecksilbers, ohne daß sich dabei Luftbläschen oder die auf der Oberfläche des Quecksilbers schwimmenden Unreinigkeiten zwischen die Glasplatte und die Zinnfolie setzen könnten. Die Platte wird nun durch aufgelegte Gypsblöcke gleichförmig beschwert; durch Neigung des Tisches wird das Abfließen des überschüssigen ausgepreßten Quecksilbers befördert. Nachdem der Tisch 15—20 Tage so gestanden hat, wird der Spiegel herausgenommen. Das auf demselben haftende Amalgam besteht jetzt etwa aus 4 Th. Zinn und 1 Th. Quecksilber.

Der Quecksilberhüttenprozeß.

§ 1111. Das wichtigste Quecksilbererz ist der Zinnober oder das Schwefelquecksilber, **HgS**. Dies Mineral hat vorzüglich zwei geologische Lagerstätten; es bildet nämlich entweder

Gänge im ältesten Uebergangsgebirge, oder es erscheint eingesprengt und fein vertheilt in gewissen Schichten von Sandstein, Schiefer oder dichtem Kalkstein, welche der Juraformation anzugehören scheinen. Die berühmten Quecksilberminen von Almaden in la Mancha in Spanien bestehen in Gängen oft von 15 Meter Mächtigkeit, die im Glimmerschiefer des Uebergangsgebirges aufsetzen. Die Minen von Idria in Illyrien bieten ein Beispiel des zweiten Vorkommens dar. Außerdem findet sich das Quecksilber gediegen in kleinen Tröpfchen in gewissen bituminösen Schichten in der Nähe der Lagerstätten des Zinnobers.

In Idria, wie in Almaden, wird das Erz in einem Destillationsapparate geröstet, der Schwefel verbrennt zu schwefliger Säure und das frei gewordene Quecksilber destillirt über und wird in Kammern verdichtet.

§ 1112. In den Fig. 558, 559 und 560 ist die Einrichtung der Hütten von Idria dargestellt. Das Wesentliche ist ein großer Röstofen A (Fig. 558 u. 560), auf dessen beiden Seiten eine Reihe von Verdichtungskammern C, C,.... D, liegt. Das Erz wird in großen Stücken auf ein Gewölbe n n′ geschichtet, welches mit Oeffnungen versehen ist; der Raum V wird völlig mit Erz besetzt. Auf das zweite Gewölbe p p′ kommt das Erz

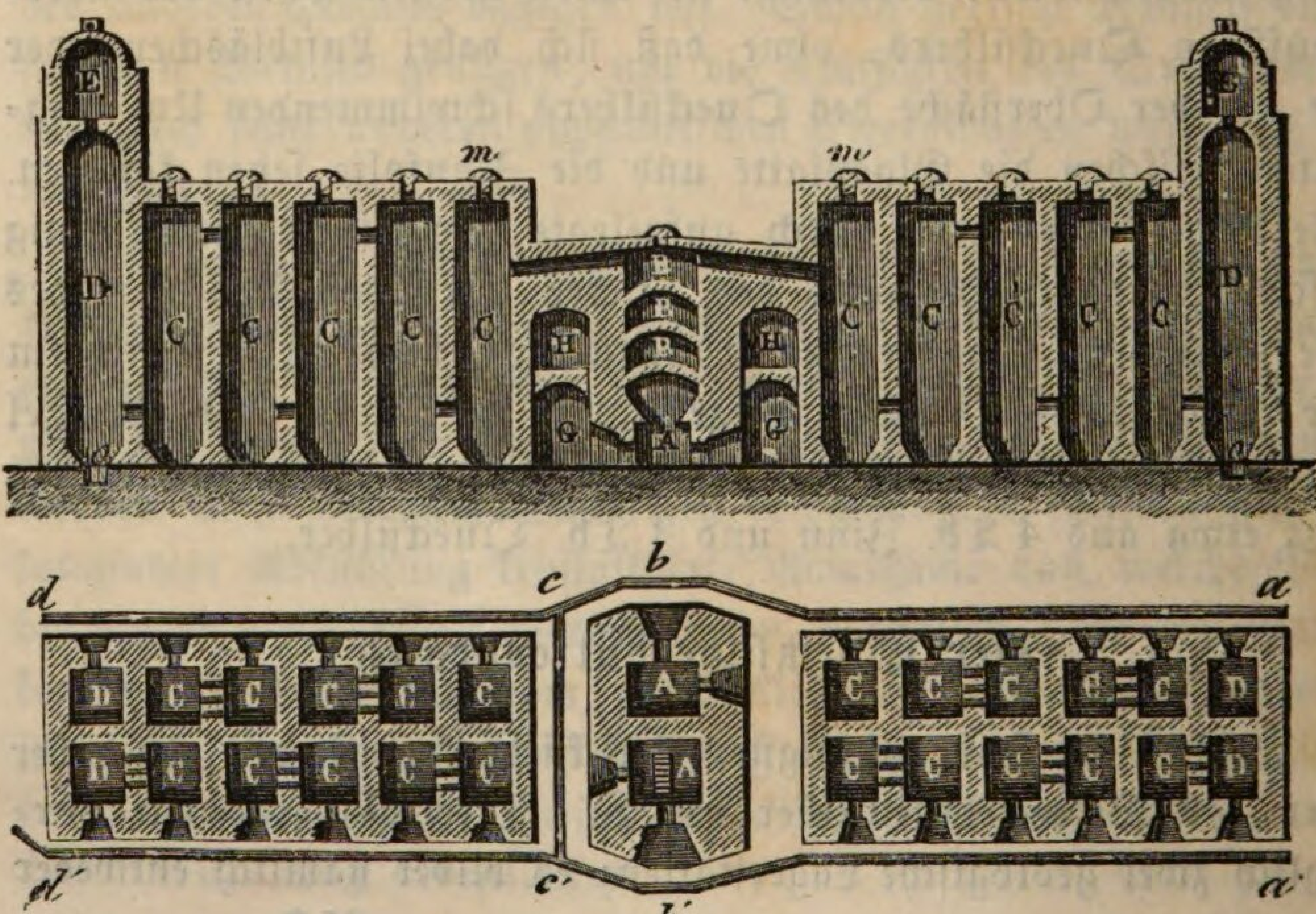


Fig. 558 u. 559.

in kleineren Stücken, und auf das dritte Gewölbe rr' bringt man allen feinen Erzstaub und die Quecksilberrückstände von der früheren Arbeit. Das staubige Erz wird in irdenen Schalen eingesetzt. Wenn der Ofen besetzt ist, so wird auf dem Roste **F** anfangs schwach, allmählig stärker gefeuert. Das Schwefelquecksilber wird in dem heißen Luftstrome, welcher aus den Räumen **G, H**, mittelst kleiner Kanäle in den Ofen dringt, geröstet; die Quecksilberdämpfe werden in die Verdichtungskammern **C, C, C**... fortgeführt. Der größte Theil des Quecksilbers verdichtet sich in den drei ersten Kammern und fließt in den Rinnen **abcd** und **a' b' c' d** in einen Behälter. In den letzten Kammern wird viel Wasser und etwas Quecksilber verdichtet. Da sich

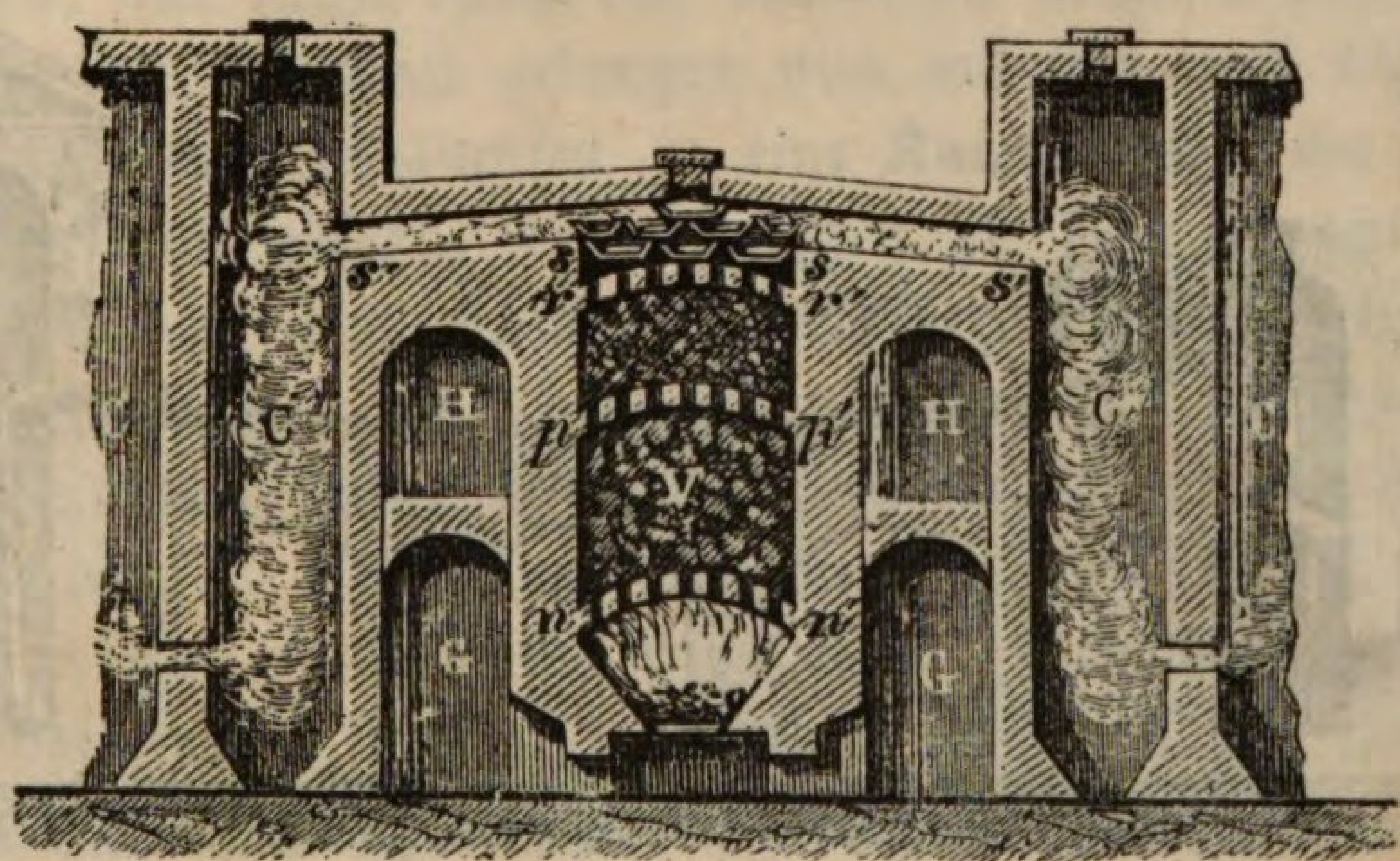


Fig. 560.

diesem auch viel Staub beigemengt hat, so wird es mittelst geschiedener Rinnen besonders gesammelt. Es wird durch Filtration gereinigt. Die Rückstände kommen wieder in den Ofen. Um aus den entweichenden Gasen den letzten Quecksilberdampf zu verdichten, läßt man auf die geneigten Planken, die von einer Wand bis zur andern reichen, Wasser fließen; die Gase müssen zwischen den einzelnen Planken circuliren, ehe sie in die Luft entweichen können.

Das Quecksilber wird durch Zwillich filtrirt und in Flaschen von Schmiedeeisen gefüllt; jede enthält etwa 30 Kil.

Das Erz von Idria stellt sich je nach der Beschaffenheit des Stoffes, womit der Zinnober gemengt ist, verschieden dar.

Das reichste Erz, welches 50—60% Quecksilber giebt, das Stahlerz, findet sich im Kalkstein; das Lebererz giebt 40—50% Quecksilber, und ist ein inniges Gemenge von Zinnober mit einem sehr bituminösen Schiefer; die Ziegelerze liefern nur 10—20% Quecksilber; dies sind Schiefer oder quarzige Sandsteine, in denen der Zinnober sparsamer eingesprengt ist.

§ 1113. In den Gängen von Almaden bricht an manchen Stellen reiner Zinnober; der meiste Zinnober findet sich aber nur eingewachsen und eingesprengt in die quarzige und thonige Gangart, die dann etwa 10% Quecksilber liefert. Die Minen Spaniens liefern jährlich mehr als 22000 Centner Quecksilber.

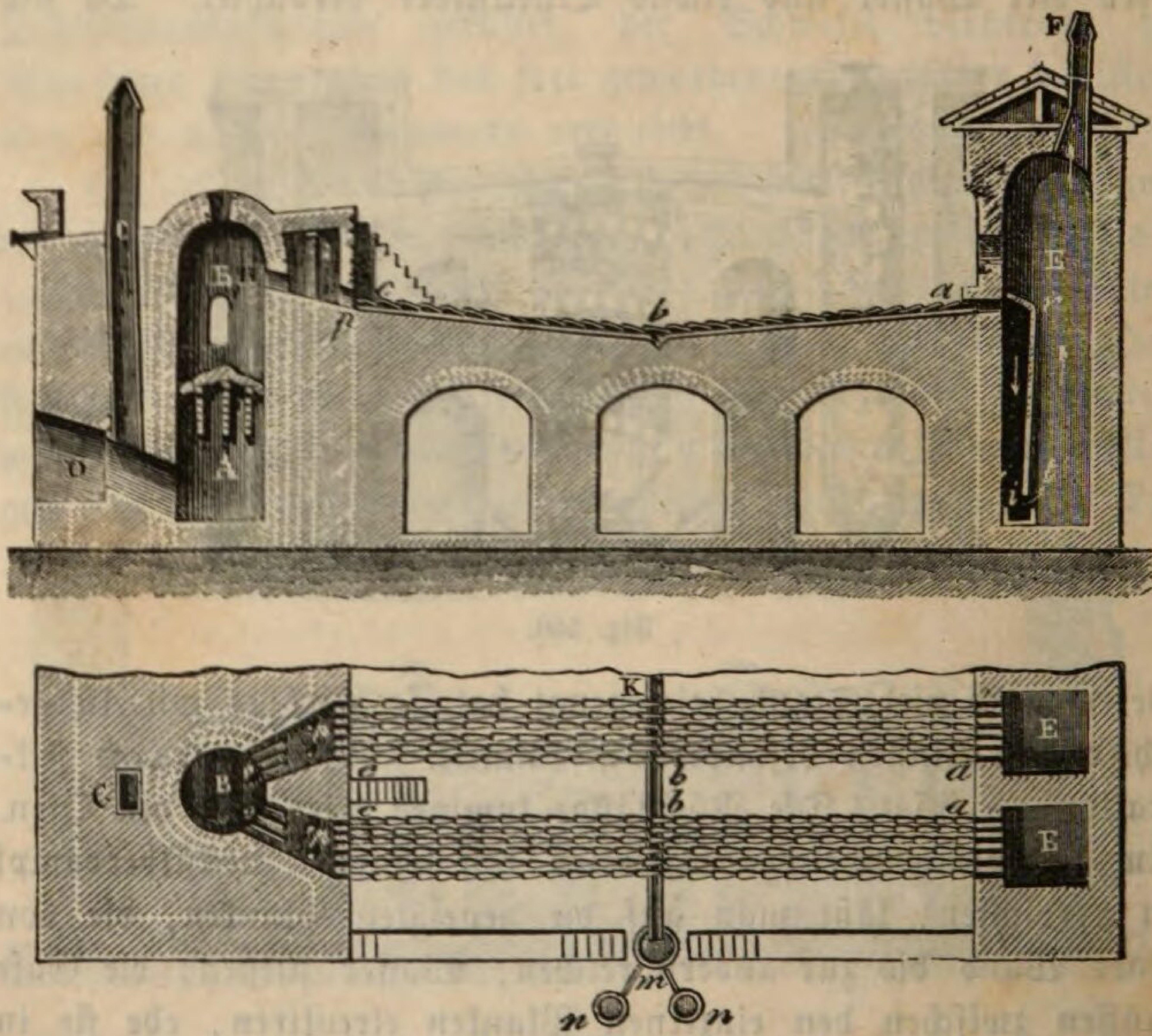


Fig. 561 und 562.

Das Verfahren besteht dort, wie in Idria, in einem Rösten des Erzes. Die Fig. 561 und 562 stellen einen der Oefen von Almaden dar, die man im Lande buy-trones nennt. Der Ofen besteht aus dem prismatischen Raume AB, der von dem

gemauerten mehrfach durchbrochenen Gewölbe in zwei Kammern abgetheilt wird. Auf das Gewölbe wird zuerst das Erz in großen Stücken geschichtet, darüber bringt man die kleineren Stücke und oben auf kommen Backsteine, die man aus Lehm, Erzstaub und anderem quecksilberführenden Staube geformt hat. Aus der oberen Kammer des Ofens treten die Dämpfe und Gase durch die Oeffnungen p in eine Reihe von irdenen Vorstößen ca, die in einander gesteckt werden. Fig. 563 zeigt ein paar solche Vorstöße, Aludel, in größerem Maßstabe. Das verdichtete Quecksilber sickert durch die Fugen der Vorstöße, welche in der Reihe das tiefste Niveau einnehmen, und fließt durch eine Rinne bb in die Sammelbecken m, n, n. Die Ofengase gelangen nun mit den noch nicht condensirten Quecksilberdämpfen in eine Kammer E, wo sich ein Quecksilberstaub absetzt, der von Zeit zu Zeit herausgezogen wird. Nachdem das flüssige Quecksilber davon abfiltrirt ist, wird der Rückstand mit Thon zusammengeknetet, zu Backsteinen geformt und dann im Ofen, wie oben angegeben ist, destillirt. In dem unteren Ofenraume A wird mit Buschholz gefeuert, was für B die erforderliche Hitze giebt. Das Brennen dauert 12—13 Stunden. Nach 3—4 Tagen ist der Ofen hinlänglich erkaltet; er wird ausgeräumt und neu beschickt.



Fig. 563.

§ 1114. Auch im Zweibrückischen wird in der Gegend von Kusel und Obermoschel aus einem zinnoberführenden Kalksteine Quecksilber gewonnen. Man erhitzt dort diese Erze nur in einer Art irdener Retorten A (Fig. 564), woran irdene Vorlagen B angelegt werden. Die Retorten liegen in einer Reihe neben einander in einem Galeerenofen M. In die Vorlagen wird etwas Wasser gebracht. Das Schwefelqueck=

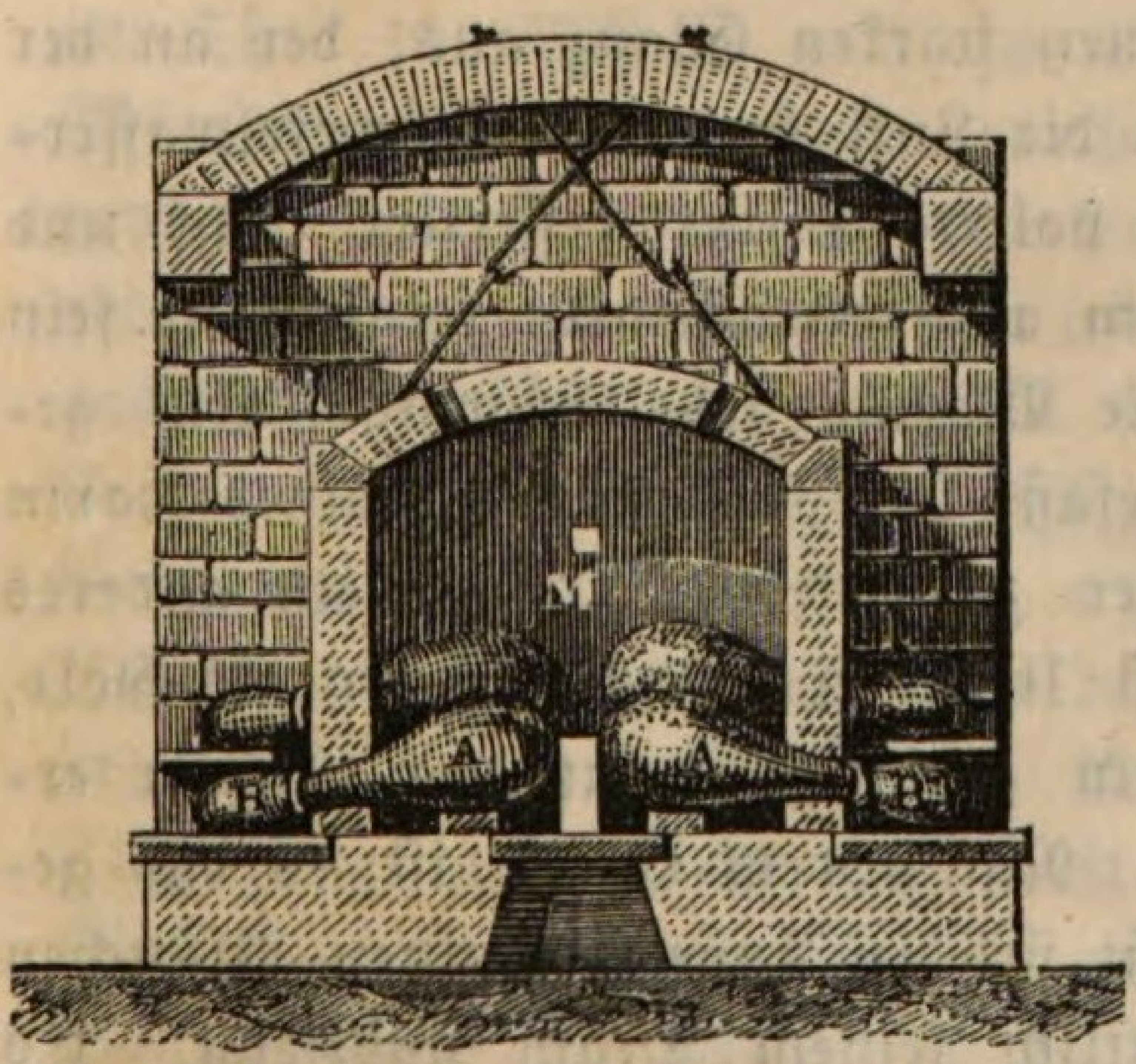


Fig. 564.

silber wird in diesem Falle vom Kalk zersetzt; es bildet sich ein Gemenge von schwefelsaurem Kalk und Schwefelcalcium. Das freigewordene Quecksilber verdichtet sich in den Vorlagen.

Silber.

Aequivalent: Ag=1350,0.

§ 1115. Das Silber, welches zu Münzen, zu Schmucksachen und Geräthen verarbeitet wird, ist nicht rein, sondern es enthält stets Kupfer. Um es rein zu erhalten, löst man das legirte Metall in Salpetersäure auf und fällt das Silber wieder als Chlorsilber durch eine Auflösung von Chlornatrium, wobei die übrigen Metalle in der Lösung zurückbleiben. 100 Th. ausgewaschenes und getrocknetes Chlorsilber werden mit 70 Th. Kreide und 4—5 Th. Kohle gemengt, und dies Gemenge in einem hessischen Tiegel zum Weißglühen erhitzt. Unter Entweichen von Kohlenoxydgas bildet sich Chlorcalcium und metallisches Silber. Nach dem Erkalten findet sich am Boden des Tiegels unter einer Schlacke von Chlorcalcium ein Silberkuchen.

Das Silber zeichnet sich vor allen Metallen durch seine schöne weiße Farbe und seinen starken Glanz aus, der an der Luft nicht matt wird, wenn die Luft frei von Schwefelwasserstoff ist. Das vollkommen polirte Silber reflectirt Licht und Wärme besser als irgend ein anderes Metall; folglich ist sein Strahlungsvermögen für die Wärme sehr schwach. Ein geschlossenes polirtes Silbergefäß hält die Wärme einer darin enthaltenen Flüssigkeit länger zurück, als irgend ein anderes Metall. Seine Dichtigkeit ist 10,5. Silber ist härter als Gold, aber weicher als Kupfer; ein geringer Zusatz von Kupfer erhöht seine Härte bedeutend. Nächst dem Golde ist es das geschmeidigste Metall. Es läßt sich zu äußerst dünnen Blättchen schlagen und zu außerordentlich feinem Draht ausziehn. Es

besitzt auch eine bedeutende Zähigkeit; denn ein Silberdraht von 2 Millimeter Durchmesser reißt erst bei einer Belastung von 85 Kilogrammen. Das Silber schmilzt bei Weißglühhitze; man schätzt die Temperatur bei der es schmilzt, nach dem Luftthermometer, auf 1000°. Bei der Temperatur einer guten Schmiedeesse verdampft es sehr merklich; sehr rasch verflüchtigt es sich zwischen zwei Kohlenspitzen, die man als Entlader einer kräftigen Säule anwendet.

Krystallisirtes Silber läßt sich auf dem Wege der Schmelzung nach dem mehrmals angegebenen Verfahren erhalten. Es krystallisirt dann in Würfeln. Auch in der Natur findet sich das gediegene Silber in Krystallen, an denen die Flächen des Würfels gewöhnlich mit dem Oktaeder und anderen Formen des regulären Systems combinirt vorkommen. Die kleinen Krystalle, die sich aus Silberlösungen unter dem Einflusse schwacher galvanischer Ströme ausscheiden, sind ebenfalls Würfel.

Das Silber kann bei gewöhnlicher Temperatur kein Sauerstoffgas absorbiren; auch bei hohen Temperaturen vermag es nicht mit Sauerstoff eine beständige Verbindung einzugehen. Wird aber reines geschmolzenes Silber lange Zeit an der Luft erhitzt, so absorbirt es eine beträchtliche Menge von Sauerstoff, der aber wieder vollständig entweicht, sobald das Silber auf einen gewissen Punkt erkaltet ist. Dies Entweichen des absorbirten Sauerstoffs erfolgt bisweilen mit solcher Heftigkeit, daß ein Theil des Silbers aus dem Tiegel geschleudert wird. Diese Absorption des Sauerstoffs durch das Silber giebt sich in folgendem Versuche deutlich zu erkennen: 3—4 Kilogramm sehr reines Silber werden in einem irdenen Tiegel geschmolzen. Auf das stark weißglühende Metall streut man etwas Salpeter in kleinen Prisen, wodurch im Tiegel über dem Silber stets eine Atmosphäre von Sauerstoffgas erhalten wird. Nach dem letzten Zusatz von Salpeter läßt man den Tiegel zugedeckt ½ Stunde in hoher Temperatur stehen. Man faßt ihn dann mit einer Tiegelzange und taucht ihn direkt in einen großen Bottich voll Wasser unter eine mit Wasser gefüllte Glocke. Das absorbirte Sauerstoffgas entwickelt sich sogleich, und sammelt sich unter

der Glocke. In dem Augenblicke, wo man den Tiegel ins Wasser taucht, entsteht oft eine heftige Detonation, weßhalb die größte Vorsicht bei Anstellung dieses Versuches nöthig ist. Es ist erwiesen, daß das Silber unter obigen Verhältnissen sein 22faches Volum Sauerstoffgas absorbiren kann. Die Anwesenheit einer höchst geringen Menge fremder Metalle kann dem Silber diese Eigenschaft nehmen.

Das Silber wird nicht oxydirt, wenn es bei Rothglühhitze mit ätzenden oder salpetersauren Alkalien geschmolzen wird. Man bedient sich deßhalb silberner Tiegel, wenn man bei chemischen Analysen Substanzen mit Aetzkali oder Salpeter schmelzen muß, wobei Platintiegel stark angegriffen werden würden. Dagegen wird das Silber von schmelzenden kieselsauren Alkalien stark angegriffen, so daß letztere von aufgelöstem Silberoxyd gelb gefärbt werden.

Chlorwasserstoffsäure ist von sehr schwacher Wirkung auf Silber, nur wenn dieses in sehr fein zertheiltem Zustande mit der concentrirten Säure gekocht wird, erfolgt eine Einwirkung. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf Silber; die heiße concentrirte Säure löst es aber leicht unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersäure löst es schon in der Kälte unter Entwickelung von Stickoxydgas und Bildung von salpetersaurem Silberoxyd. Schwefelwasserstoff wird von metallischem Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; so daß sich eine blanke Silberfläche in einer Auflösung von Schwefelwasserstoff rasch schwärzt, indem sie sich mit einer Haut von schwarzem Schwefelsilber überzieht. Chlor, Brom und Jod verbinden sich schon in der Kälte direkt mit dem Silber.

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

§ 1116. Man kennt jetzt drei Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff:

Silberoxydul	Ag^2O.
Silberoxyd	AgO.
Silberbioxyd	AgO^2.

Wenn einige Salze des Silberoxydes mit gewissen organischen Säuren, z. B. das citronensaure Silberoxyd, in einem Strome von Wasserstoffgas bis auf 100° erhitzt werden, so verliert das Silberoxyd, AgO, die Hälfte seines Sauerstoffs, und es entsteht ein Silberoxydulsalz, welches sich mit brauner Farbe in Wasser auflöst. Reines Kali fällt daraus das Silberoxydul Ag_2O als ein schwarzes Pulver. Auch bei andern Desoxydationsprocessen scheinen sich Silberoxydulsalze aus den Oxydsalzen zu bilden.

Das Silberoxyd wird durch Kali aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt; es bildet bei überschüssigem Kali einen hellbraunen Niederschlag von Silberoxydhydrat, was schon beim Trocknen unter der Luftpumpe oder in ganz mäßiger Hitze sein Wasser abgiebt, und dunkel olivenfarbenes Oxyd hinterläßt. Beim Erhitzen verliert es sehr leicht seinen Sauerstoff; durch das direkte Sonnenlicht wird es schon in der Kälte reducirt. Das Silberoxydhydrat ist ein wenig in Wasser löslich, so daß es diesem alkalische Reaktion ertheilt; mit den reinen Alkalien geht es keine Verbindungen ein. Das Silberoxyd ist eine sehr kräftige Basis, es verbindet sich selbst mit den schwächsten Säuren, und neutralisirt die stärksten Säuren vollständig; so z. B. verhält sich das salpetersaure Silberoxyd gegen Lackmus völlig neutral.

Wenn man zwei Platinstreifen als Pole einer Säule in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tauchen läßt, und als Behälter für die Lösung ein Wförmig gebogenes Glasrohr wählt, so bedeckt sich der positive Pol mit schwarzen prismatischen glänzenden Krystallen von Silberbioxyd, AgO^2. Dies Bioxyd, auch Superoxyd genannt, ist beständiger als das Oxyd, denn es zersetzt sich erst bei 150° in Sauerstoff und metallisches Silber. Mit Säuren übergossen liefert es unter Entwickelung von Sauerstoffgas, Silberoxydsalze; mit Salzsäure giebt es Chlor. Ammoniak wird davon unter Aufbrausen zersetzt, indem sich Wasser bildet und Stickgas entweicht.

Knallsilber.

§ 1117. Läßt man Silberoxyd mit concentrirtem wässrigen Ammoniak digeriren, so bildet sich ein schwarzes Pulver, welches sehr heftig explodirt. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man die Lösung eines Silbersalzes in überschüssigem Ammoniak mit Aetzkali versetzt. Wegen der Leichtigkeit, womit dieses sogenannte Knallsilber unter der heftigsten Explosion zersetzt wird, muß man es mit größter Vorsicht handhaben. Wenn es trocken ist, so genügt es, daß man es mit einer Federfahne reibt, um es zum Explodiren zu bringen; es detonirt unter Wasser, wenn dieses auf 100° erhitzt wird. Die Zusammensetzung des Knallsilbers ist noch nicht entschieden festgestellt; einige Chemiker nehmen an, es sei eine Verbindung von Silberoxyd mit Ammoniak, $AgO.NH^3$; andere halten es für Silberamid, $AgNH^2$, dessen Bildung sie aus folgender Gleichung erklären: $AgO + NH^3 = AgNH^2 + HO$; von vielen Chemikern wird es aber für Stickstoffsilber, Ag^3N, gehalten und seine Entstehung so ausgedrückt: $3AgO + NH^3 = Ag^3N + 3HO$.

Silberoxydsalze.

§ 1118. Das Silberoxyd bildet (wie oben § 1116 gesagt) als starke Basis auch mit den schwächsten Säuren Salze, und ihre Salze mit den kräftigsten Säuren reagiren nicht sauer. In gewissen Fällen erscheint das Silberoxyd kräftiger basisch als die Alkalien, es entzieht nämlich einigen alkalischen Salzen einen Theil ihrer Säure, jedoch erfolgt dies nur, wenn sich dabei Doppelsalze bilden können. Die löslichen Silbersalze lassen sich durch Auflösen des kohlensauren Oxydes in der Säure erhalten, die unlöslichen fällt man aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Die löslichen Silbersalze haben einen unangenehmen Metallgeschmack; sie sind sehr giftig. Die Silbersalze werden im Sonnenlichte geschwärzt, indem sich metallisches Silber ausscheidet. Die löslichen Silbersalze bieten folgende charakteristische Reaktionen dar:

Kali und Natron geben braune Niederschläge von Oxydhydrat, unlöslich im Ueberschuß des Reagens. Ammoniak giebt denselben Niederschlag, der sich aber im überschüssigen Ammoniak wieder auflöst. Enthält die Lösung viel freie Säure, so wird sie von Ammoniak gar nicht getrübt, weil sich dann ein ammoniakalisches Doppelsalz bildet, was durch reines Ammoniak nicht zersetzt werden kann. Kohlensaures Kali und Natron fällen schmutzig weißes kohlensaures Oxyd unlöslich im überschüssigen Reagens; kohlensaures Ammoniak giebt den nämlichen Niederschlag, der sich aber sowohl im überschüssigen reinen, wie im kohlensauren Ammoniak wieder auflöst. Das reine, wie das kohlensaure Silberoxyd werden beim Erhitzen leicht zersetzt; sie geben eine schwammige Masse von metallischem Silber, welche durchs Hämmern dichter wird, und dann alle physikalischen Merkmale des geschmeidigen Silbers darbietet.

Schwefelwasserstoff fällt die Silberlösungen, die sauren, wie die alkalischen schwarz; denselben Niederschlag von schwarzem Schwefelsilber, AgS, giebt auch Ammonsulfhydrat; ein Ueberschuß des letzteren löst den Niederschlag nicht wieder auf.

Kaliumeisencyanür giebt einen weißen, und Kaliumeisencyanid einen rothbraunen Niederschlag.

Chlorwasserstoff und die löslichen Chlormetalle geben in Silberlösungen einen weißen Niederschlag von Chlorsilber, der sich, zumal wenn die Lösung mit Salpetersäure angesäuert ist, leicht zu schweren käsigen Flocken zusammenballt. Das Chlorsilber ist in Salpetersäure fast unlöslich, aber in Ammoniak leichtlöslich; durch Säuren wird es aus der ammoniakalischen Lösung wieder gefällt. Am Lichte wird das Chlorsilber rasch violett. Bringt man den feuchten Niederschlag mit einem Zink- oder Eisenblech in Berührung, so wird metallisches Silber ausgeschieden.

Jodkalium fällt aus Silberoxydlösungen gelblich weißes Jodsilber, was sich in einem großen Ueberschusse von Salpetersäure oder Ammoniak nur sehr schwierig auflöst.

Von vielen Metallen, vorzüglich von Eisen, Zink, Kupfer wird das Silber aus seinen Lösungen metallisch gefällt. Queck-

silber bewirkt dieselbe Fällung; aber das Silber wird sogleich vom Quecksilber aufgenommen, bis sich dieses in festes Amalgam verwandelt hat. Von nun an, setzt sich das Silber in langen glänzenden Nadeln von Silberamalgam ab, die oft die ganze Lösung erfüllen. Diese Krystallisation ist der bekannte Dianenbaum; zu seiner Darstellung bringt man in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd Quecksilber, was schon mit 1/6 seines Gewichtes an Silber verbunden ist.

Salpetersaures Silberoxyd.

§ 1119. Silber wird leicht von Salpetersäure aufgelöst. Durch Verdampfen der Lösung erhält man das Salz in breiten farblosen wasserfreien Blättern krystallisirt. Gewöhnlich dient zu seiner Darstellung gemünztes Silber, welches 1/10 seines Gewichtes an Kupfer enthält. Man löst die Münze in Salpetersäure; die blaue Lösung der salpetersauren Salze von Silber und Kupfer wird zur Trockne verdampft und in einer Porzellanschale zum Schmelzen erhitzt, was noch vor der Dunkelrothglühhitze leicht erfolgt; bei dieser Temperatur wird das salpetersaure Kupferoxyd zersetzt; das ausgeschiedene Kupferoxyd schwärzt die geschmolzene Masse. Dies Erhitzen wird fortgesetzt, bis alles Kupfersalz zersetzt ist; um dies zu erkennen, nimmt man mit einem Glasstabe eine Probe, löst sie in Wasser und wenn die filtrirte Lösung mit Ammoniak sich nicht mehr bläut, so ist man sicher, daß alles salpetersaure Kupferoxyd zersetzt ist. Man löst die Masse in Wasser auf und scheidet das Kupferoxyd durch Filtration ab.

Man kann die unreine Silberlösung auch durch Fällung des Kupferoxydes mittelst Silberoxyd reinigen. Die Lösung muß dann vorher, um alle überschüssige Säure zu entfernen, zur Trockne verdampft werden, worauf man sie in reinem Wasser aufnimmt. Etwa 1/5 dieser Lösung wird nun mit reinem Kali im Ueberschuß versetzt, wo sich dann Silberoxyd und Kupferoxyd abscheiden. Man wäscht sie mit kaltem Wasser ab, setzt nun die übrigen 4/5 der Lösung zu und

erhitzt damit zum Sieden. Das Kupferoxyd wird hiebei vollständig vom Silberoxyde gefällt; so daß die Lösung reines salpetersaures Silberoxyd enthält, während im Niederschlage dem Kupferoxyde noch etwas Silberoxyd beigemengt ist.

Häufig stellt man erst aus gefälltem Chlorsilber reines metallisches Silber dar, indem man jenes mit Kalk bei Weißglühhitze (§ 1115) zersetzt, worauf man das reine Silber in Salpetersäure auflöst. Gewöhnlich reducirt man aber das gefällte Chlorsilber auf die Weise, daß man es mit Wasser und etwas Chlorwasserstoff zu einem dünnen Teige anmengt, in welchen man ein blankes Eisen stellt. Die Reduction des Silbers erfolgt vom Eisen aus allmählig durch die ganze Masse, bis endlich nur metallisches Silber übrig bleibt; dieses digerirt man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wäscht gut aus und löst es dann in Salpetersäure.

Das salpetersaure Silberoxyd bedarf zur Lösung sein gleiches Gewicht kaltes und nur sein halbes Gewicht kochendes Wasser. Von siedendem Alkohol fordert es 4 Th. zur Lösung. Wie wir gesagt haben, läßt sich das salpetersaure Silberoxyd unzersetzt schmelzen und es erstarrt beim Erkalten zu einer weißen krystallinischen Masse. Erhitzt man aber bis zur Dunkelrothglühhitze, so wird es zersetzt; unter Entwickelung von Sauerstoffgas bildet sich salpetrigsaures Silberoxyd, $AgO.NO^3$; bei fernerem Erhitzen entweicht Sauerstoffgas und Stickgas, und metallisches Silber bleibt zurück.

Das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd wird in der Chirurgie als Aetzmittel sehr viel angewandt, und ist noch immer bekannt unter dem Namen: Höllenstein, **Lapis infernalis.** Meistens werden daraus kleine Stäbchen in eisernen Formen gegossen (vergl. Fig. 308. Bd. I. S. 504.)

Das salpetersaure Silberoxyd wird aber auch innerlich als Heilmittel angewandt, vorzüglich in gewissen Fällen von Epilepsie; da es aber ein sehr gefährliches Arzneimittel ist, so muß es mit größter Sorgfalt angewandt werden. Die Personen, bei denen diese Behandlung angewandt ist, dürfen sich nicht eher der Wirkung des Sonnenlichtes aussetzen, bis das in allen

Körpertheilen verbreitete Silbersalz vom Körper wieder ausgeschieden ist. Ohne diese Vorsicht werden alle dem Lichte ausgesetzten Körpertheile blau, in Folge einer Zersetzung des Silbersalzes, welche das Licht in dem subcutanen Gewebe bewirkt.

Reines salpetersaures Silberoxyd wird vom Sonnenlichte kaum zersetzt, sobald es aber mit organischen Stoffen im Sonnenlichte in Berührung ist, erfolgt eine rasche Zersetzung. Ein Tropfen der Lösung auf die Haut gebracht, macht einen rothbraunen sehr beständigen Fleck, welcher nach einiger Zeit völlig schwarz wird und sich nur durch Cyankaliumlösung fortbringen läßt. Man benutzt dies Verhalten des Salzes, um mit seiner Lösung Leinen unzerstörbar zu zeichnen. Hiezu wird die Stelle, wo man zeichnen will, zuerst mit einer Lösung von etwas kohlensaurem Natron und arabischem Gummi gestärkt; die Silberlösung mit der man zeichnen will, wird auch mit Gummi etwas verdickt. Läßt man die Schriftzüge einige Zeit dem Lichte ausgesetzt, so treten sie allmählig immer deutlicher vor.

Wenn man ein Stück Leinen, was mit salpetersaurem Silberoxyd getränkt ist, einem Strome von Wässerstoffgas aussetzt, so überzieht es sich mit einer glänzenden Schicht von metallischem Silber. Man hat dies zu benutzen versucht, um Silberzeichnungen auf Zeugen hervorzubringen, aber diese Versuche sind nicht geglückt.

Das salpetersaure Silberoxyd absorbirt trocknes Ammoniakgas und bildet eine Verbindung $AgO.\ NO^5 + 3NH^3$; durch Erwärmen verliert sie das Ammoniak wieder vollständig. Aus einer ammoniakalischen Lösung dieses Salzes setzen sich beim Verdunsten Krystalle ab von der Formel: $AgO.\ NO^5 + 2NH^3$.

Läßt man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit sehr fein zertheiltem metallischen Silber, was auf nassem Wege gefällt ist, kochen, so sieht man eine wesentliche Menge von Silber in Lösung gehn. Wahrscheinlich entstehen hier ähnliche Verbindungen, wie beim salpetersauren Bleioxyd, wenn man es mit metallischem Blei kocht. (§ 967.)

Schwefelsaures Silberoxyd.

§ 1120. Das schwefelsaure Silberoxyd erhält man als ein weißes krystallinisches Pulver, wenn man Silber mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt; dabei entweicht schweflige Säure. In kleinen prismatischen Krystallen fällt es nieder, wenn eine siedende Lösung des salpetersauren Salzes mit Schwefelsäure oder besser mit schwefelsaurem Natron versetzt wird. Beim Erkalten scheiden sich dann noch größere Krystalle aus, an denen deutlich zu erkennen ist, daß sie mit dem wasserfreien schwefelsauren Natron isomorph sind. Kaum 100 Th. heißes Wasser genügen zur Lösung von 1 Th. schwefelsaurem Silberoxyd. In Ammoniak ist es dagegen leicht löslich; durch Verdunsten dieser Lösung erhält man Krystalle von der Formel: $AgO.SO^3 + 2NH^3$.

Unterschwefligsaures Silberoxyd.

§ 1121. Das Silberoxyd hat zur unterschwefligen Säure eine so große Verwandschaft, daß es den Kali und Natronsalzen einen Theil dieser Säure entzieht. Läßt man eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit Silberoxyd digeriren, so löst sich letzteres in beträchtlicher Menge und aus der verdampften Lösung krystallisirt ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Natron-Silberoxyd. Dasselbe Doppelsalz krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von Chlor-, Brom- und Jod-Silber in unterschwefligsaurem Natron. Diese ausgezeichnete Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jod-Silbers benutzt man in der Photographie, um die Bilder zu fixiren, nämlich um diese Silberverbindungen von den Stellen zu entfernen, die nicht vom Lichte verändert sind. Beim Sieden solcher Lösungen wird Schwefelsilber abgeschieden, und schwefelsaures Natron bleibt aufgelöst. Das unterschwefligsaure Silberoxyd wird als ein weißes Pulver gefällt, wenn man unterschwefligsaures Natron in salpetersaures Silberoxyd gießt. Dieser Niederschlag schwärzt sich am Lichte sehr rasch unter Bildung von Schwefelsilber.

Kohlensaures Silberoxyd.

§ 1122. Kohlensaures Silberoxyd fällt als ein weißer Niederschlag, der sich am Lichte rasch bräunt, wenn man das salpetersaure Salz mit kohlensaurem Natron versetzt. In der Hitze wird es leicht zersetzt.

Essigsaures Silberoxyd.

§ 1123. Durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in Essigsäure oder durch Fällung einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd; aus heißen Lösungen krystallisirt es beim Erkalten in kleinen Prismen.

Verbindung des Silbers mit Schwefel.

§ 1124. Silber verbindet sich mit Schwefel beim Erhitzen direkt zu Schwefelsilber, wovon der überschüssig zugesetzte Schwefel bei Luftabschluß abdestillirt werden kann; das rothglühend geschmolzene Schwefelsilber erstarrt zu einer schwarzen krystallinischen Masse, AgS. Es kommt natürlich in regulären Oktaedern vor, woran gewöhnlich noch secundäre Flächen auftreten. Dies natürliche Schwefelsilber, der Silberglanz der Mineralogen, ist schwarzgrau, und besitzt metalloidischen Glanz. Seine Dichtigkeit ist 7,2. Seine Geschmeidigkeit ist so groß, daß es sich prägen läßt; es ist so weich, daß man es mit dem Nagel ritzen kann; daher nennt man das Erz in einigen Gegenden: Weichgewächs. Schwefelsilber verwandelt sich durch Rösten in schweflige Säure und in metallisches Silber. Concentrirte siedende Chlorwasserstoffsäure verwandelt es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Chlorsilber. Concentrirte Schwefelsäure giebt damit beim Erhitzen leicht schwefelsaures Silberoxyd. Auch durch kochende Salpetersäure wird es in schwefelsaures Silberoxyd verwandelt. Beim Erhitzen mit Chlornatrium, Kupferchlorür und einigen andern Chlormetallen wird das Schwefelsilber in Chlorsilber verwandelt.

Dies Schwefelsilber, AgS, wird auch durch Schwefelwasserstoff und die alkalischen Sulfhydrate aus den Auflösungen der Silbersalze gefällt. Schwefelwasserstoff wird schon in der Kälte vom Silber zersetzt; vorzüglich bei Gegenwart von Wasser überzieht es sich rasch mit einer Haut von schwarzem Schwefelsilber; diese Erscheinung zeigt sich häufig an Silber, was schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen ausgesetzt ist, oder wenn warme schwefelhaltige Substanzen, aus denen sich leicht Schwefelwasserstoffgas ausscheiden kann, wie Fische, Eier u. s. w., zumal wenn sie nicht ganz frisch sind, mit Silbergeschirr in Berührung kommen.

Das Schwefelsilber verbindet sich mit vielen Schwefelmetallen, vorzüglich aber mit den elektronegativen Sulfiden, wie Schwefelantimon Sb^2S^3 und Schwefelarsenik As^2S^3. Mehrere Schwefelsalze dieser Art kommen natürlich vor.

Das natürliche Schwefelsilber, der Silberglanz, AgS, ist isomorph mit dem natürlichen Halbschwefelkupfer, dem Kupferglanz, Cu^2S; diese beiden Schwefelmetalle scheinen sich in Verbindungen wechselseitig nach jedem Verhältnisse vertreten zu können, wie z. B. in den Fahlerzen. Wir haben gesagt, daß dieser Isomorphismus und die damit verbundene Möglichkeit, daß eine beliebige Menge des einen Körpers in einer Verbindung durch eine äquivalente Menge eines andern isomorphen Körpers ersetzt werden kann, ohne die Form der Verbindung zu ändern, nur bei Verbindungen von analoger chemischer Zusammensetzung stattfinden kann, und haben uns oft auf dies Gesetz gestützt, um die Aequivalente der einfachen Körper festzustellen. Das Schwefelsilber würde nun als eine Ausnahme von diesem Falle dastehen, wenn man ihm die Formel AgS gäbe und als Aequivalentgewicht des Silbers die Zahl 1350 annehme. Hierdurch veranlaßt, haben mehrere Chemiker für das Schwefelsilber bie Formel Ag^2S angenommen, und demgemäß für das Silber das Aequivalentgewicht 675. Diese Ansicht wird durch mehrere Umstände gestützt, worauf wir hier etwas näher eingehen wollen. Die Physik lehrt, daß zwischen der specifischen Wärme der Körper und ihren chemischen Aequivalenten eine

sehr einfache Beziehung besteht. Dies Gesetz besteht darin, daß sich die specifische Wärme der einfachen Körper nahe zu umgekehrt verhält, wie ihr Aequivalentgewicht. Das Silber folgt diesem Gesetze nur unter der Annahme, daß sein Aequivalentgewicht = 675 ist. Für die specifische Wärme der Verbindungen hat sich ebenfalls ergeben, daß die specifische Wärme analog zusammengesetzter Körper sich nahezu umgekehrt verhält, wie die Aequivalent-Gewichtszahlen dieser Verbindungen. Schwefelsilber AgS und Schwefelkupfer Cu^2S folgen diesem Gesetze, wenn man das Schwefelsilber als Ag^2S betrachtet.

Sobald man aber dem Schwefelsilber die Formel Ag^2S und folglich dann dem Silberoxyde die Formel Ag^2O giebt, so muß man für das Natron die Formel Na^2O annehmen, und nicht wie bisher NaO. Denn wie wir sahen (§ 1120) ist das schwefelsaure Silberoxyd mit dem wasserfreien schwefelsauren Natron isomorph. Da bei gleichem Wassergehalte die Salze von Kali und Lithion mit denen von Natron isomorph sind, so muß man für Kali und Lithion die Formeln K^2O und Li^2O annehmen. Diese neuen Formeln finden in den Gesetzen über die specifische Wärme und in mehreren wichtigen Betrachtungen ihre Bestätigung. Es ist nämlich bewiesen, daß sich bei den Chlorüren von Kalium, Natrium, Silber, Quecksilber, Hg^2Cl, und Kupfer Cu^2Cl, deren specifische Wärme umgekehrt verhält wie ihre Aequivalentgewichte. Wir müssen nun dem Kupferchlorür jedenfalls die Formel Cu^2Cl geben, weil die Salze des Kupferoxydes, CuO, unläugbar mit denen des Eisenoxyduls, des Manganoxyduls, des Zinkoxydes und des Nickeloxyduls isomorph sind. Die Formeln der Chlorüre von Kalium, Natrium und Silber müssen also denen des Kupferchlorürs analog und folglich K^2Cl, Na^2Cl, Ag^2Cl sein. Ferner hat sich bisher kein Fall von Isomorphie gezeigt zwischen Kali, Natron, Lithion einerseits und den übrigen Oxyden andererseits, denen wir die Formel RO geben; nie vertreten jene Alkalien Baryt, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd u. s. w. Dieser Umstand erklärt sich ganz natürlich, sobald wir für die Alkalien

die Formel R^2O annehmen; während er unerklärt bleibt, sobald wir für denselben die Formel RO beibehalten.

Es scheint hiernach wahrscheinlich, daß wir das Aequivalentgewicht der Alkalimetalle nur halb so groß als bisher annehmen müssen; jedoch wollten wir diese Aenderung in diesem Werke nicht einführen, bevor sie nicht allgemeiner als nothwendig angenommen worden ist.

Verbindung des Silbers mit Chlor.

§ 1125. Man kennt nur eine Verbindung des Silbers mit Chlor; das Chlorsilber AgCl entspricht dem Silberoxyde AgO. Es wird aus den Silberoxydlösungen durch Chlorwasserstoffsäure und aufgelöste Chlormetalle als ein weißer Niederschlag gefällt, der sich leicht zu käsigen Flocken zusammenballt, zumal bei Gegenwart von etwas freier Salpetersäure. Chlorsilber ist in Wasser, so wie in verdünnter Salpetersäure, fast ganz unlöslich. Dagegen ist es in Chlorwasserstoffsäure, so wie in den Chlorüren der Alkalien merklich löslich. Siedende concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst das Chlorsilber bedeutend auf; die gesättigte Lösung setzt beim Erkalten kleine Oktaeder von Chlorsilber ab. In Ammoniak löst es sich reichlich auf, bei allmähligem Verdunsten des Ammoniaks scheiden sich oft ziemlich große Oktaeder von Chlorsilber aus. Sättigt man die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure, so wird das Chlorsilber von neuem gefällt. In unterschwefligsauren Alkalien löst sich Chlorsilber in großer Menge auf (§ 1121).

Chlorsilber schmilzt bei 260° zu einer hellgelben Flüssigkeit, die zu einer durchscheinenden hornartigen Masse erstarrt, welche sich mit dem Messer schneiden läßt. Bei Rothglühhitze beginnt es deutlich zu verdampfen; indessen noch zu wenig, als daß es sich sublimiren ließe. Im Sonnenlichte wird es rasch geschwärzt. Wenn man es im Wasser suspendirt und den Sonnenstrahlen aussetzt, so entwickelt sich Sauerstoffgas und nach einiger Zeit enthält die Lösung Chlorwasserstoffsäure. Trocknes Chlorsilber entwickelt im Sonnenlichte Chlorgas. In beiden Fällen zieht

Ammoniak aus dem geschwärzten Chlorsilber farbloses Chlorsilber aus, und metallisches Silber bleibt als ein schwarzes Pulver zurück.

Chlorsilber absorbirt in der Kälte eine große Menge von trocknem Ammoniakgas; die gebildete Verbindung entspricht der Formel $AgCl + 3NH^3$. Beim Erwärmen giebt diese Verbindung leicht alles Ammoniak wieder ab. Wie wir früher gesehen haben (§ 123), dient diese Verbindung zur Darstellung des flüssigen wasserfreien Ammoniaks.

Das Chlorsilber kommt auch als ein seltenes Mineral vor; es bildet Würfel oder Oktaeder, die perlgrau erscheinen, so lange sie im Innern des Gesteins eingeschlossen sind, und mehr oder weniger dunkel violett, wenn sie sich schon länger an der Oberfläche befunden haben.

Verbindung des Silbers mit Brom.

§ 1126. Das Bromsilber, $AgBr$, die einzige bekannte Bromverbindung des Silbers, fällt als weißer schwach gelblicher Niederschlag, wenn eine Silberoxydlösung mit Bromkalium versetzt wird. Es ist unlöslich in Wasser, wie in Salpetersäure, aber leicht löslich in unterschwefligsauren Alkalien. Durch Chlor wird das Bromsilber leicht zersetzt und in Chlorsilber verwandelt. Es kommt als Mineral in gewissen mexikanischen Silbererzen vor.

Verbindung des Silbers mit Jod.

§ 1127. Jodkalium fällt aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, Jodsilber, AgJ, als einen gelbweißen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Von Salpetersäure wird es etwas aufgelöst. Durch seine geringe Löslichkeit in Ammoniak unterscheidet es sich leicht von Brom- und Chlorsilber. Chlor scheidet daraus das Jod ab; auch von Chlorwasserstoffsäure wird es in Chlorsilber verwandelt. Es schmilzt vor dem Rothglühen. Vom Lichte wird es weniger leicht verändert, als Chlorsilber;

nach einiger Zeit wird es aber auch, zuerst braun, dann schwarz. In Jodkalium-Lösung ist das Jodsilber beträchtlich löslich; aus dieser Lösung krystallisirt beim Verdunsten ein Doppelsalz AgJ + KJ. Das Jodsilber ist schon an mehreren Orten mit andern Silbererzen in Krystallen des regulären Systems gefunden.

Verbindung des Silbers mit Fluor.

§ 1128. Fluorsilber wird durch Auflösen von reinem oder kohlensaurem Silberoxyd in Fluorwasserstoffsäure erhalten. Während die übrigen Haloidverbindungen des Silbers in Wasser unlöslich sind, ist das Fluorsilber sehr leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten wird die Lösung theilweise zersetzt.

Verbindung des Silbers mit Cyan.

§ 1129. Cyanwasserstoffsäure giebt mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weißen Niederschlag von Cyansilber AgCy oder AgC^2N. Es ist unlöslich in Wasser und in verdünnter Salpetersäure. Chlorwasserstoffsäure zersetzt es und verwandelt es in Chlorsilber. Ammoniak löst es leicht auf. Die Cyanüre der Metalle lösen es ebenfalls leicht auf und geben damit krystallisirbare Doppelcyanüre.

Verbindungen des Silbers mit Kohlenstoff.

§ 1130. Bei der Zersetzung einiger Silbersalze mit organischen Säuren bleiben bestimmte Verbindungen von Silber mit Kohlenstoff zurück. Die beiden bis jetzt beschriebenen Arten von Kohlensilber entsprechen den Formeln AgC und AgC^2. Beim Erhitzen an der Luft verbrennen sie wie Zunder und metallisches Silber bleibt zurück.

Bestimmung des Silbers; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1131. Das Silber wird entweder auf trocknem Wege durch Abtreiben oder Cupelliren als Metall, oder auf nassem

Wege durch Fällung als Chlorsilber bestimmt. In letzterem Falle wird die mit ein wenig Salpetersäure versetzte Lösung, am besten siedend, mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, um den Niederschlag in dichten Flocken zu erhalten, die sich dann so leicht absetzen, daß man, ohne etwas vom Niederschlage zu verlieren, die meiste Flüssigkeit klar davon abgießen kann. Um das Auswaschen zu vollenden, gießt man das Chlorsilber in eine kleine dünne Porcellanschale und füllt diese mit Wasser, welches mit etwas Salpetersäure angesäuert ist. Man erhitzt die Lösung über der Weingeistlampe zum Sieden, und rührt mit einem Glasstabe den Niederschlag auf; man läßt ihn dann wieder ruhig absetzen; die klare Lösung wird mit einer Pipette abgehoben und in ein Becherglas gebracht. Das Chlorsilber wird dann in der Schale zum zweiten Male mit heißem angesäuerten Wasser ausgewaschen, was fortgesetzt wird, bis das Auswaschen vollendet ist. Man sieht dann zu, ob sich aus dem abgegossenen Wasser kein Chlorsilber abgesetzt hat. Um das Chlorsilber zu trocknen, stellt man das Schälchen in eine andere Schale, die über der Weingeistlampe erhitzt wird. In dem so gebildeten Luftbade trocknet es vollkommen aus, ohne daß man einen Verlust durch Spritzen zu befürchten hätte. Nach dem Erkalten wird die Schale auf der Wage tarirt, das Chlorsilber ausgeleert und nun durch aufgelegte Gewichte das Gleichgewicht wieder hergestellt. Bisweilen erhitzt man das Chlorsilber vor dem Wägen zum Schmelzen. Es löst sich dann nach dem Erkalten schwierig von den Wänden der Schale ab. Dies gelingt aber, wenn man es mit etwas concentrirter Chlorwasserstoffsäure zum Sieden erhitzt, wo sich dann das Chlorsilber in einer Masse ablöst. Sollte noch etwas fest sitzen bleiben, so müßte man in das gesäuerte Wasser auf diese Stelle ein Stückchen blankes Zink legen; das so reducirte metallische Silber löst sich gleich ab vom Porcellan.

Man kann das Chlorsilber auch in einem fein ausgezogenen Glasrohr auffsammeln; die Flocken verstopfen bald die Spitze so weit, daß kein Chlorsilber mehr durchgehen kann, ohne die Filtration der hellen Flüssigkeit zu verhindern. Sobald das Chlor=

silber völlig ausgewaschen ist, trocknet man es in diesem Rohr. Das Auswaschen muß jedenfalls an einem vor dem Sonnenlichte geschützten Orte geschehen.

§ 1132. Die Auflöslichkeit des Silbers in Salpetersäure und die Unlöslichkeit des Chlorsilbers machen die Trennung des Silbers von den bisher betrachteten Metallen sehr leicht. Nur wenn Quecksilberoxydul neben Silberoxyd in Lösung enthalten wäre, so könnte man das Silber nicht direkt durch Chlorwasserstoff oder Chlornatrium fällen, weil mit dem Chlorsilber auch Quecksilberchlorür gefällt werden würde. Man braucht diesen gemengten Niederschlag aber nur mit siedender Salpetersäure zu behandeln und ein paar Tropfen Chlorwasserstoff zuzusetzen, um das Quecksilberchlorür in Chlorid zu verwandeln und aufzulösen. Man könnte die beiden Metalle auch durch Schwefelwasserstoffgas fällen, und die gemengten Schwefelmetalle rösten, wo Schwefel und Quecksilber völlig entweichen und nur metallisches Silber zurückbleiben würde.

Der Silberhüttenproceß.

§ 1133. Die häufigsten Silbererze sind folgende:

1) Schwefelsilber, entweder rein, Silberglanz, AgS oder mit mehr oder weniger Halbschwefelkupfer Cu^2S verbunden, als Silberkupferglanz; in beiden Fällen gehören die Krystalle dem regulären Systeme an.

2) Schwefelsalze, worin das Schwefelsilber entweder allein, oder neben Halbschwefelkupfer, den elektropositiven Bestandtheil oder die Basis (Sulfobasis) bildet, während Schwefelantimon, Sb^2S^3, und Schwefelarsenik, As^2S^3, darin als elektronegativer Bestandtheil oder als Sulfid (Sulfosäure) auftreten: zu dieser Abtheilung gehören zahlreiche Mineralien: Rothgiltigerz, $3AgS.Sb^2S^3$, Rubinblende $3AgS.As^2S^3$, worin jedoch ein Theil des Schwefelarseniks, As^2S^3, durch Schwefelantimon Sb^2S^3 ersetzt ist. Aus dem Isomorphismus dieser Verbindungen ergiebt sich, daß die Sulfide von Antimon und Arsenik isomorph sein müssen. Sprödglaserz $6AgS.Sb^2S^3$, worin

zuweilen ein Theil des Antimons durch Arsenik ersetzt ist, ebenfalls ohne daß dadurch die Krystallform geändert würde. **Polybasik** $9(Ag.Cu^2)S.(Sb^2b.As^2)S^3$.

3) Antimonsilber, Ag^2Sb.

4) Chlor-, Brom- und Jod-Silber finden sich bisweilen in hinlänglicher Menge um als Silbererz dienen zu können.

5) Fast aller Bleiglanz und viele Kupfererze enthalten etwas Silber; aus diesen wird das meiste Silber in Europa gewonnen.

6) Gediegen Silber findet sich häufig da, wo sich silberhaltige Bleiglanz- und Kupfererz-Gänge durchsetzen, fein eingesprengt auf diesen Gängen; es kommt aber auch in beträchtlicheren Massen vor, wie z. B. in Norwegen bei Kongsberg, wo man eine 280 Kil. schwere Masse gediegenen Silbers gefunden hat.

§ 1134. Die silberhaltigen Bleierze werden zuerst auf Blei bearbeitet. Mit dem Blei wird alles Silber aus dem Erz gewonnen, und letzteres durch Abtreiben oder Cupelliren daraus abgeschieden (§ 987). Aus den silberhaltigen Kupfererzen wird zuerst Schwarzkupfer ausgebracht, dieses wird dann mit Blei legirt, durch das Saigern (§ 1067) wird daraus Silber mit Blei verbunden abgeschieden; das so erhaltene silberhaltige Werkblei gelangt dann zur Treibarbeit behufs der Silbergewinnung. Oft wird das Silber aber auch in den Kupfersteinen nach dem Amalgamations-Verfahren abgeschieden, welches bald näher beschrieben werden soll.

Sind die silberhaltigen Erze aber zu arm an Blei oder Kupfer, als daß diese Metalle daraus gewonnen werden könnten, so unterwirft man sie direkt der Amalgamation, sobald sie dazu vorbereitet sind. Man unterscheidet zwei Arten der Amalgamation: die eine bildet das Freiberger Verfahren, welches in ganz Europa angewandt wird; das zweite Verfahren ist das americanische Verfahren, welches ausschließlich in America Anwendung findet, und sich wesentlich dadurch vom sächsischen Verfahren unterscheidet, daß es kein Brennmaterial erfordert; es ist das allein anwendbare Verfahren in solchen Gegenden, wo das Holz sehr selten ist, wie in Mexiko und Südamerica.

Das Freiberger Amalgamationsverfahren.

§ 1135. Die silberhaltigen Amalgamirerze von Freiberg bestehen aus Schwefelsilber gemengt oder verbunden mit Schwefelverbindungen von Antimon, Arsenik, Eisen, Zink, u. s. w. Es ist von Wichtigkeit, daß diese Erze nicht mehr als 5% Blei und höchstens 1% Kupfer enthalten, weil diese beiden Metalle sich fast eben so leicht als das Silber amalgamiren und das Amalgam sehr teigartig machen. Man gattirt und beschickt die Erze so, daß die Beschickung 2—3 Tausendtel Silber enthält. Auch muß darin die gehörige Menge Schwefelkies vorhanden sein, damit beim Rösten die zum Gelingen erforderliche Menge von Eisenoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul gebildet wird. Sollte derselbe nicht in den Erzen selbst enthalten sein, so muß man Kies zuschlagen. Oft giebt man direkt einen Zuschlag von Eisenvitriol. Endlich setzt man auf 100 Th. Erz noch 10—12 Th. Kochsalz hinzu.

Das Gemenge wird zuerst schwach in einem Flammofen geröstet; wenn es, auf der Sohle ausgebreitet, völlig ausgetrocknet ist, so wird die Hitze zum Rothglühen gesteigert; diese wird vier Stunden lang unterhalten; es entweicht viel schweflige Säure und die Metalle oxydiren sich. Die Hitze wird nun noch verstärkt, wo dann wiederum schweflige Säure mit Dämpfen von Chlorwasserstoff und Eisenchlorid entweicht. Die Dämpfe der Säuren rühren von der Zerlegung des Eisenchlorids durch Wasserdampf her. Diese Periode des Röstens dauert nur ¾ Stunden. Das geröstete Erz wird herausgezogen und durch ein Drahtgitter gesiebt; die hiebei abgeschiedenen zusammengeballten Stücke werden zerstampft und mit 2% Kochsalz noch einmal geröstet. Das gesiebte Pulver wird nun noch durch ein feineres Sieb gesiebt und endlich alles zwischen Granitmühlsteinen, bei ganz ähnlicher Einrichtung wie in den gewöhnlichen Kornmühlen, zu einem unfühlbar feinen Mehl gemahlen, dann gebeutelt und in die Amalgamirtonnen gebracht.

Während des Röstens entwickelt sich aus dem Schwefeleisen und Schwefelkupfer schweflige Säure; gleichzeitig entstehn

Oxyde und schwefelsaure Salze. Wenn das Schwefelsilber mit den schwefelsauren Salzen von Eisen oder Kupfer erhitzt wird, so geht jenes in schwefelsaures Salz über. Kupfer und Eisen werden dabei unter Entweichen von schwefliger Säure in Oxyde verwandelt. Die schwefelsauren Salze von Kupfer und Eisen schmelzen mit dem Kochsalz vor dem Rothglühn; bei Anwesenheit von Schwefelsilber bildet dessen Schwefel mit der Schwefelsäure der Salze schweflige Säure; gleichzeitig entsteht schwefelsaures Natron, Chlorsilber, Kupferchlorür und Eisenchlorür. Läßt man dabei die Luft zutreten, so entsteht Eisenchlorid und Eisenoxyd. Schwefelarsenik und Schwefelantimon werden hiebei gleichfalls oxydirt. Alle diese Zersetzungen finden im Flammofen während des Röstens Statt, so daß man nun annehmen kann, die geröstete Masse enthält außer der quarzigen Gangart schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Manganchlorür, Chlorblei, Eisenchlorid, Kupferchlorür, Cu^2Cl, Chlorsilber und verschiedene Metalloxyde.

Die hölzernen Amalgamirtonnen (Fig. 565) sind der Quere, wie der Länge nach mit eisernen Reifen umgeben. Die Böden sind mit gußeisernen Scheiben belegt, auf denen sich zwei Zapfen befinden, die genau nach der Richtung der Achse der Tonne stehen. Auf dem einen Boden ist das Zahnrad r r″ befestigt, welches in das große Zahnrad r r′ (Fig. 566 und 567) eingreift; dies letztere ist auf dem Wellbaume AB befestigt, und wird von einem Wasserrade in Bewegung gesetzt. Jede Tonne hat die Oeffnung a; sie wird mit einem Spund verschlossen, welcher durch einen eisernen Bügel befestigt wird. In den Spund ist ein Loch gebohrt, das durch einen hölzernen oder eisernen Stöpsel geschlossen wird. Von den beiden Balken, worin sich die Zapfenlager befinden, liegt einer fest, der andere ist aber beweglich mittelst der Schraube V, so daß man das Rad r r″ jeder Tonne in Gang


Fig. 565.

oder in Ruhe setzen kann, ohne die anderen Tonnen deshalb hemmen zu müssen. Zu jeder Seite des Wellbaums A B liegen nämlich mehrere Tonnen C, C, die zu zweien in ein und dasselbe Zahnrad r r′ eingreifen. Ueber jeder Tonne liegt ein Kasten E, worin sich das gebeutelte Erz befindet. Ein lederner Schlauch f, der in der Mündung a der Tonne befestigt ist, dient zum Einfüllen des Erzes. Die Behälter D über den Tonnen fassen das zu einer Füllung erforderliche Wasser. Unter den Tonnen befinden sich die Recipienten m n m′, welche nach beendigter Arbeit das Ganze aufnehmen.

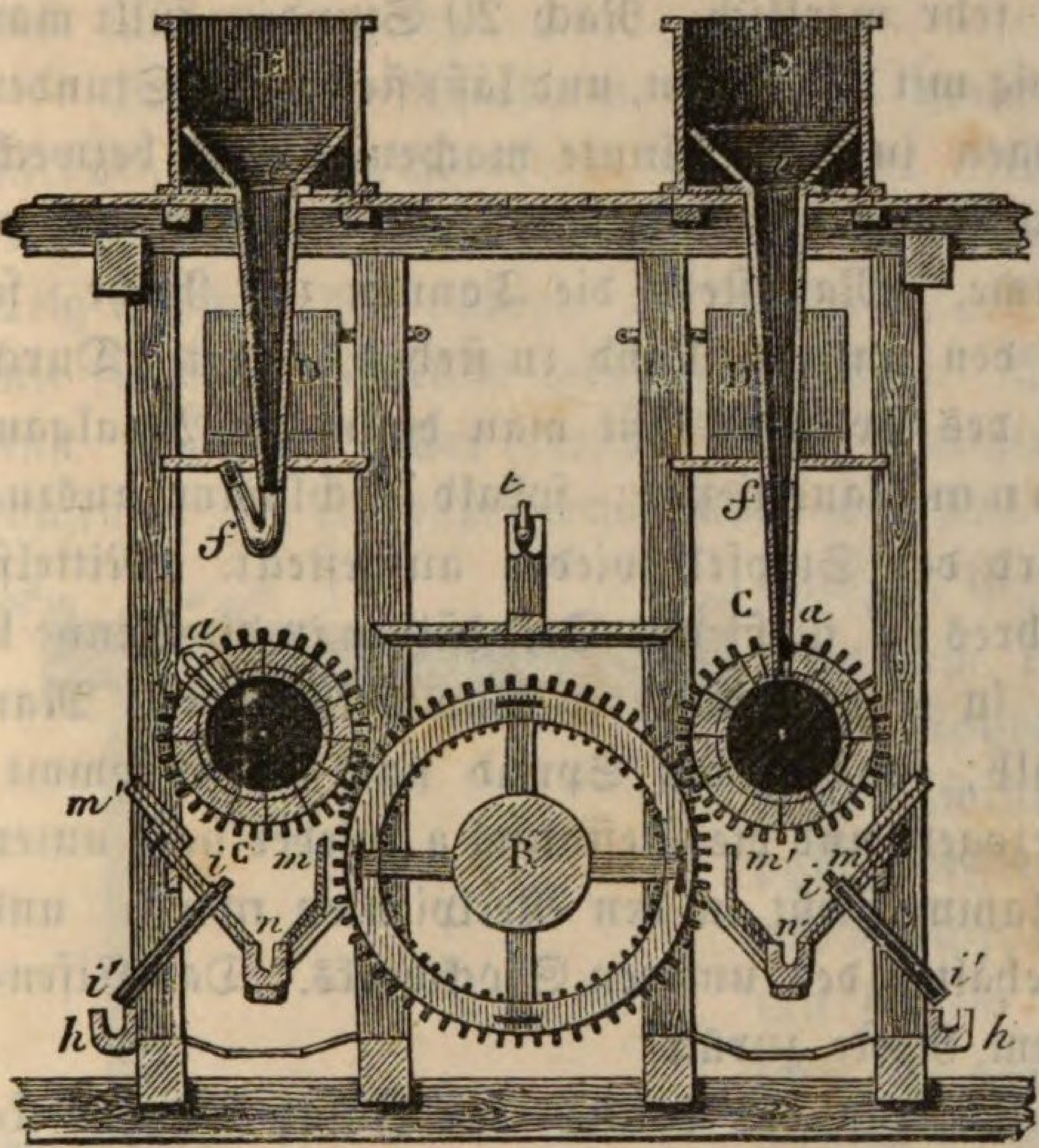


Fig. 566.

Zuerst läßt man in jede Tonne 150 Liter Wasser fließen; dann kommt das im Kasten E enthaltene gebeutelte Erz hinzu, etwa 500 Kil. Man setzt nun noch 50 Kil. zerschnittenes Eisenblech hinzu. Die Spundöffnung wird geschlossen, und wenn alle Fässer gefüllt sind, läßt man dieselben langsam 2 Stunden lang drehen. Darauf prüft man den Inhalt. Wenn der Teig zu dick ist, setzt man etwas Wasser zu; zeigt sich die Masse aber zu dünnflüssig, so wird etwas geröstetes Erz zugesetzt. Man

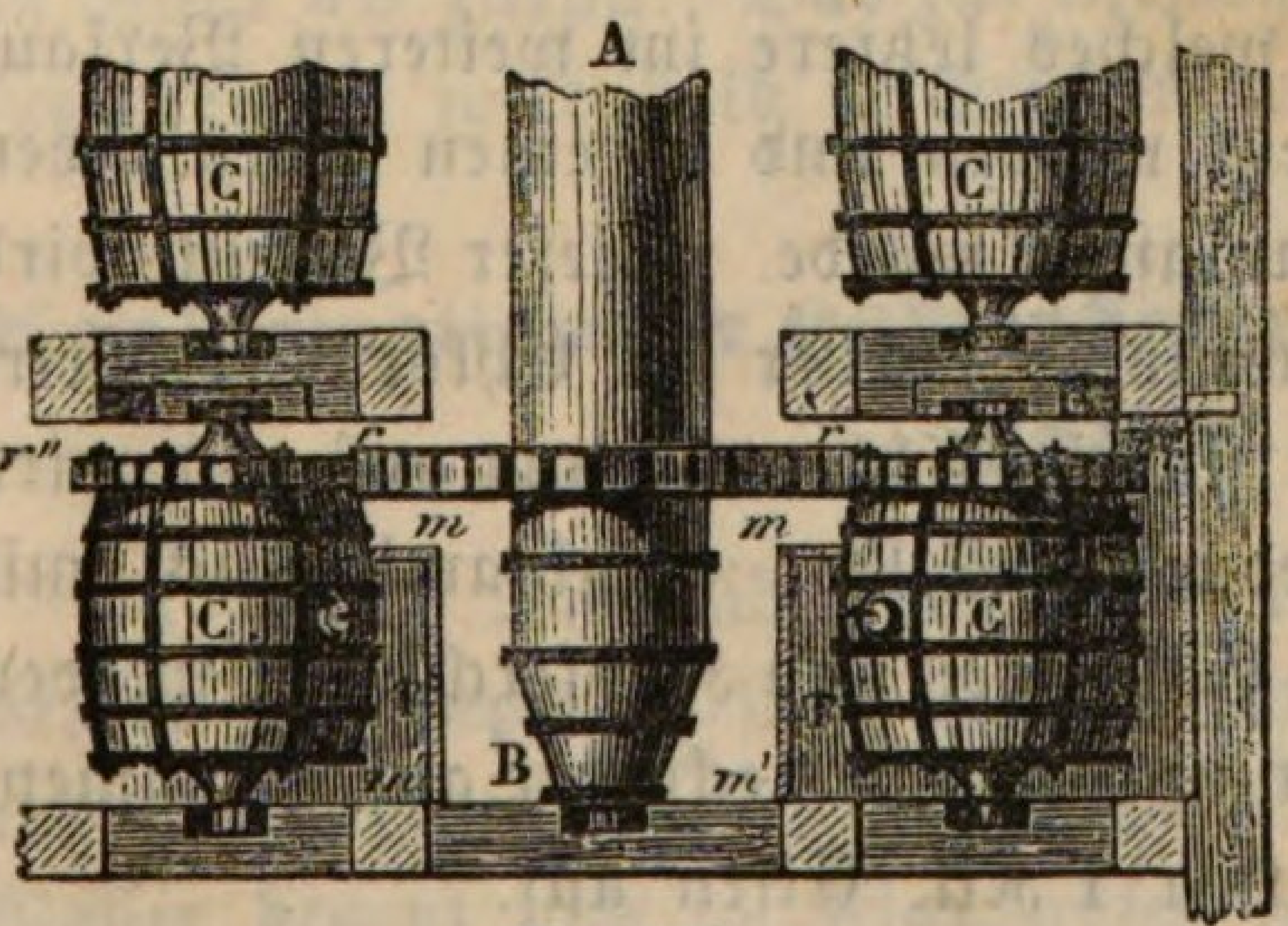


Fig. 567.

gießt dann 250 Kil. Quecksilber in jede Tonne, und läßt die Tonne 20 Stunden drehen und zwar mit 20 Umdrehungen in der Minute. In Folge der nun eintretenden Prozesse erhöht sich die Temperatur sehr merklich. Nach 20 Stunden füllt man die Tonnen vollständig mit Wasser an, und läßt sie dann 2 Stunden lang nur 8 Drehungen in der Minute machen. Dies bezweckt und bewirkt eine Scheidung des Amalgams von dem nun dünner gewordenen Schlamme. Man stellt die Tonnen zur Ruhe, so daß ihr Spund auf den unteren Rand zu stehen kommt. Durch den kleinen Stöpsel des Spundes läßt man dann das Amalgam in den Behälter m n m′ ausfließen; sobald Schlamm auszufließen anfängt, wird der Stöpsel wieder aufgesteckt. Mittelst des kleinen Ansatzrohres i i′ fließt das Quecksilber in die Rinne h und gelangt von da in einen besonderen Sammelbehälter. Man dreht die Tonne halb, so daß der Spund nach oben kommt; dieser wird herausgezogen und die Oeffnung a wieder nach unten gerichtet. Der Schlamm fließt in den Recipienten m n m′ und von da in große Behälter des unteren Stockwerks. Das Eisenblech bleibt auf einem Roste zurück.

Wie erwähnt läßt man die Tonnen vor Zusatz des Quecksilbers drehen; dies bezweckt, das Eisenchlorid durch das metallische Eisen in Eisenchlorür zu verwandeln. Wenn man das Quecksilber gleich Anfangs zusetzte, so würde dieses auf das Eisenchlorid wirken und dadurch Eisenchlorür und Quecksilberchlorür, Hg^2Cl entstehen, welches letztere im weiteren Verlauf der Arbeit nicht mehr zersetzt werden und so einen bedeutenden Verlust an Quecksilber veranlassen würde. Dieser Verlust wird vermieden, wenn das Eisenchlorid vorher zu Chlorür reducirt wird. Das Chlorsilber löst sich im Chlornatrium auf und wird vom Eisen zersetzt, das reducirte Silber amalgamirt sich mit dem Quecksilber. Aber auch Chlorblei und Kupferchlorür werden vom Eisen metallisch gefällt und vom Quecksilber aufgenommen. Bei jeder Arbeit löst sich etwa 1 Kil. Eisen auf.

Der Schlamm aus den Amalgamirfässern kommt in große Bottiche, wo er unter Zusatz von mehr Wasser durch Rührspatel, die auf einer vertikalen Achse stehen, aufgeschlämmt

wird. Diese Bottiche sind zum Ablassen des schlammmigen Wassers mit Löchern in verschiedener Höhe versehen. Das Amalgam, was sich am Boden der Bottiche noch abscheidet, wird dem übrigen zugesetzt.

Das flüssige Amalgam wird nun durch Säcke aus Zwillich filtrirt; das durchlaufende Quecksilber enthält nun sehr wenig fremdes Metall; dagegen bleibt in den Säcken ein Amalgam-Teig zurück, der nahezu auf 5 Th. Quecksilber 1 Th. Silber mit fremden Metallen gemengt enthält. Dies Amalgam wird nun destillirt. Der einfachste hiezu angewandte Apparat ist folgender: in ein gußeisernes Rohr a b (Fig. 568), was bei a geschlossen ist, bringt man 150 Kil. Amalgam. Um das offene Ende b dieses Rohrs wird das knieförmige Zwischenstück c d e angepaßt, dessen kurzer Arm e in das Blechrohr f g mündet, welches mit seinem unteren Rande nur eben in das Wasser des Recipienten V eintaucht. Das Rohr ab wird allmählig bis zum Rothglühen erhitzt. Silber mit mehr oder weniger Blei gemengt, bleibt im Rohr a b zurück. Das zur Reinigung dieses Silbers folgende Feinbrennen wird bald beschrieben werden.

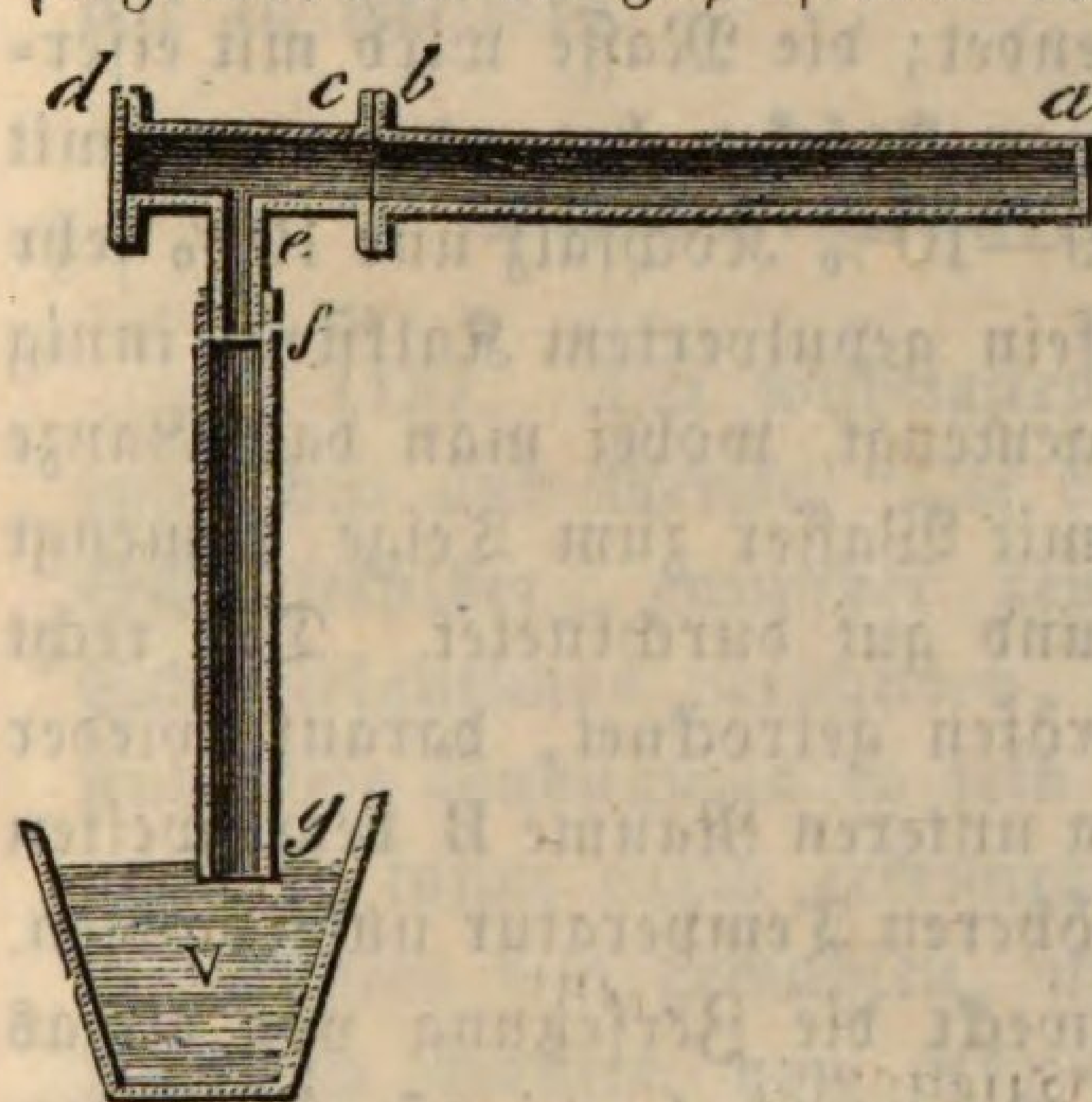


Fig. 568.

Amalgamation der Kupfersteine auf den Mansfeldschen Hütten.

§ 1136. Die früher genannten letzten Kupfersteine (§ 1066) werden gestampft, gesiebt und zwischen Granitplatten zu einem unfühlbar feinen Pulver gemahlen. Dies Mehl wird mit wenig Wasser benetzt und im Flammofen geröstet. Diese Oefen, wovon Fig. 569 einen Vertikal-Durchschnitt zeigt, haben meistens 2 Stockwerke; in den darüber liegenden Kammern setzt der Luftstrom den Staub und das Sublimirte ab. Der Stein wird zu-

erst im oberen Raume B geröstet, während im unteren, A, eine früher in B schon vorbereitete Masse geröstet wird. Eine Röstpost beträgt etwa 200 Kil., die in dünner Lage auf der Heerdsohle ausgebreitet werden. Die Temperatur darf nie so hoch steigen, daß die Masse zum Sintern kommt, weil das Rösten dann sehr schwierig von Statten gehn würde. Der Arbeiter wendet die Masse mit einem eisernen Rechen häufig um. Nach etwa 3 Stunden ist die Röstung vollendet; die Masse wird mit eisernen Krücken herausgezogen, mit 9—10% Kochsalz und 10% sehr fein gepulvertem Kalkstein innig gemengt, wobei man das Ganze mit Wasser zum Teige anmengt und gut durchknetet. Die recht gleichartige Masse wird in Dörröfen getrocknet, darauf wieder fein gemahlen und nun wieder im unteren Raume B dem zweiten Rösten bei einer natürlich viel höheren Temperatur unterworfen. Der Zuschlag von Kalkstein bezweckt die Zersetzung von etwas schwefelsaurem Kupferoxyd und Eisenoxydul, die sonst bei der Amalgamation in zu großer Menge vorhanden sein und einen Verlust von Quecksilber veranlassen würden. Wenn der Arbeiter die Masse für gehörig vorbereitet hält, so probirt er etwas Röstmehl, indem er es mit Wasser und Quecksilber knetet; nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Amalgam ab, nach dessen Beschaffenheit der Arbeiter beurtheilt, ob er noch etwas Salz oder Kalk oder geröstetes Steinmehl zusetzen muß. Das zweite Rösten dauert kaum 1½—2 Stunden.

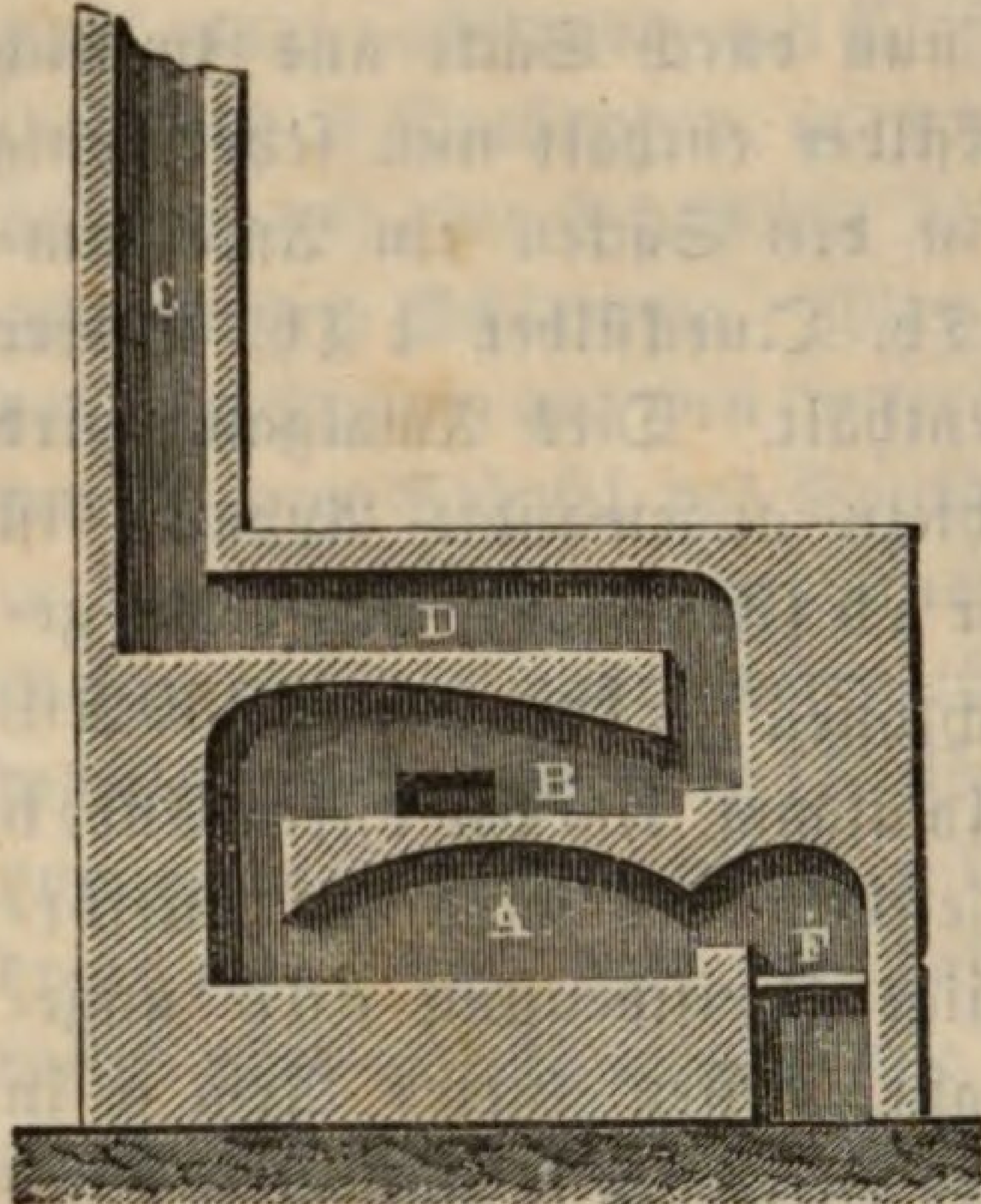


Fig. 569.

Die so vorbereitete Masse kommt nun in ganz ähnliche Amalgamirtonnen, wie in Freiberg. In jede Tonne kommen 500 Kil. Röstmehl, 150 Liter heißes Wasser und 40 Kil. Schwarzblechschnitzel. Nachdem die Tonnen etwas gelaufen sind, setzt man 150 Kil. Quecksilber zu. Darauf laufen die Tonnen

14 Stunden mit einer Geschwindigkeit von 15 Umdrehungen in der Minute. Nun bringt man noch 100 Liter Wasser in jede Tonne, und läßt dieselbe noch einige Zeit langsam fortgehen zur Abscheidung des Amalgams. Man verfährt dann ganz ähnlich weiter, wie in Freiberg.

Nach der vollständigen Abscheidung erhält man einen Absatz von kupferhaltigen Substanzen; diese Masse wird mit 15% Thon zu linsenförmigen Broden verarbeitet, die nach dem Trocknen in einem Schachtofen mit Quarzzuschlag verschmolzen werden. Das erhaltene Schwarzkupfer wird dann zur Gaare gebracht (§ 1068). Die Behandlung des Silberamalgams ist dieselbe wie zu Freiberg.

Die amerikanische Amalgamation.

§ 1137. Die wichtigsten Silberminen Amerika's sind die von Chili und Mexiko. Die dortigen Erze sind: gediegen Silber, Schwefelsilber, entweder rein oder mit Schwefelarsenik und Schwefelantimon verbunden, Chlorsilber u. s. w. Meistentheils sind diese Substanzen so fein eingesprengt in der Gangart, daß man sie kaum darin erkennen kann. Die Erze werden gepocht, in Mühlen fein gemahlen, und auf einer mit Steinen belegten Flur zu Haufen von 500—600 Centnern aufgestürzt. Die Masse wird mit Wasser benetzt und mit 2—5% Chlornatrium versetzt, worauf man sie von Pferden oder Maulthieren zu einem gleichförmigen Teige durchstampfen läßt. Nach einigen Tagen setzt man diesem Teige ½—1% Magistral zu. Dies Magistral ist gerösteter Kupferkies, der 8—10% schwefelsaures Kupferoxyd enthält, wodurch seine Wirkung bedingt zu sein scheint. Man läßt die Thiere wieder stampfen und setzt dann die erste Portion Quecksilber zu. Wenn dies in die Masse gehörig eingeknetet ist, so wird eine kleine Probe der Masse in einer hölzernen Mulde abgeschlämmt, um das gebildete Amalgam abzuscheiden. Aus dem Ansehen des Amalgams ergiebt sich, ob Kalk oder Magistral zugesetzt werden muß. Wenn das Amalgam eine graue Oberfläche zeigt und die einzelnen Theile desselben sich

leicht zu einer Masse vereinigen, so ist dies ein Zeichen für den guten Gang der Arbeit. Wenn sich die Theile des Amalgams aber nicht gern vereinigen wollen, wenn es zugleich sehr dunkel gefärbt ist und braune Flecken zeigt, so ist zuviel Magistral zugesetzt uud man sagt der Teig ist zu **heiß**. Wollte man die Arbeit so fortsetzen, so würde man viel Quecksilber verlieren; es wird deshalb sogleich Kalk zugesetzt, der einen Theil des schwefelsauren Kupferoxydes und des entstandenen Kupferchlorides zersetzt. Wenn aber das Quecksilber noch seine volle Flüssigkeit besitzt, so zeigt dies an, daß die Zersetzung noch gar nicht im Gange ist, der Teig ist zu **kalt**; es wird dann noch Magistral zugesetzt. Nach etwa 14 Tagen hat sich die erste Portion Quecksilber mit soviel Silber verbunden, daß es in ein breiiges Amalgam verwandelt ist. Man setzt nun die zweite Portion zu, und wenn diese mit dem Teige gehörig verarbeitet ist, die dritte und letzte Portion. Die obige Probe in Betreff des Ganges wird übrigens häufig wiederholt. Die ganze Arbeit dauert 2—3 Monate, je nach der Beschaffenheit des Erzes und nach der Temperatur. Wenn man sie als beendigt erkennt, so wird die Masse mit Wasser verdünnt und das Amalgam abgeschieden; dieses wird durch Zwillich filtrirt und das zurückbleibende feste Amalgam destillirt. Man verliert bei dem amerikanischen Verfahren auf 1 Th. des so erhaltenen Silbers meistens 1,3 Th. Quecksilber.

Die Theorie dieser Operation ist folgende: Aus dem Chlornatrium und dem zugesetzten schwefelsauren Kupferoxyd bildet sich Kupferchlorid, $CuCl$, und schwefelsaures Natron. Das metallische Silber zersetzt das Kupferchlorid, indem sich Kupferchlorür, Cu^2Cl, und Chlorsilber bildet. Das Kupferchlorür löst sich in Chlornatrium und wirkt auf das Schwefelsilber, wodurch Chlorsilber und Schwefelkupfer entstehen. Das Quecksilber zersetzt nun das im Kochsalz gelöste Chlorsilber; es wird Quecksilberchlorür und metallisches Silber gebildet, letzteres vereinigt sich dann mit dem noch übrigen Quecksilber. Bei diesem, wie bei dem Freiberger Amalgamations-Verfahren ist es von Wichtigkeit, daß kein Kupferchlorid überschüssig vorhanden bleibt,

weil dadurch noch mehr Quecksilber in Chlorür verwandelt und verloren werden würde. Sollte es überschüssig vorhanden sein, so muß man Kalk zusetzen. Das Kupferchlorür Cu^2Cl übt aber keinen nachtheiligen Einfluß.

Das Feinbrennen des Silbers.

§ 1138. Sowohl das durch die Treibarbeit erhaltene Blicksilber, als auch das durch den Amalgamations-Proceß erhaltene Ausglühsilber muß noch dem Feinbrennen unterworfen werden, nämlich einer Schmelzung unter dem Einflusse eines Luftstromes, der die fremden Metalle oxydirt. Der hiezu dienende Schmelzofen ist ein gußeiserner halbkugliger Kessel, der mit einer dicken Schicht von Mergel oder Holzasche ausgestrichen ist: in diese capellenartige poröse Bekleidung, den Test, ziehen die Oxyde der fremden Metalle. Der Test wird voll Holzkohlen gethan und auf diese das unreine Silber gelegt. Die Verbrennung wird durch ein Gebläse gefördert, welches zugleich die zur Oxydation nöthige Luft liefert. Wenn das Silber in der Capelle geschmolzen ist, so läßt man den Wind auf das Metall spielen, bis sich an seiner Oberfläche keine Flecken mehr bilden. Bei zu starkem Kupfergehalte im unreinen Silber wird dasselbe unter Zusatz von etwas Blei auf dem Test feingebrannt. Das so erhaltene Feinsilber, Brandsilber, darf höchstens $\frac{1}{100}$ fremde Metalle enthalten.

Silberlegirungen.

§ 1139. Das Silber wird nur selten im reinen Zustande angewandt, weil bei der Weichheit des reinen Silbers die daraus gearbeiteten Gegenstände rasch abgenutzt und leicht die Schärfe der Conturen verlieren würden. Man legirt das Silber gewöhnlich mit etwas Kupfer, wodurch es sehr an Härte gewinnt; erst bei einem sehr starken Zusatze von Kupfer nimmt die Legirung eine deutliche gelbe Farbe an, Silber mit $\frac{1}{8}$ Kupfer legirt ist noch weiß; aber freilich hat es nicht die rein weiße Farbe des reinen Silbers; man sucht dann das reine Silberweiß auf der Oberfläche von Schmucksachen durch eine besondere Arbeit, das Weißsieden oder Blanksieden, hervorzubringen. Zu

diesem Zwecke wird das Stück zum Dunkelrothglühen erhitzt, um das Kupfer an der Oberfläche zu oxydiren, worauf es sogleich in Wasser getaucht wird, was mit Salpetersäure oder Schwefelsäure angesäuert ist; das gebildete Kupferoxyd wird dadurch ausgezogen. Natürlich wird die ganze Oberfläche dadurch matt, weil nun die einzelnen Silbertheilchen so zu sagen von einander getrennt sind; durch das Poliren mit dem Glättstahl wird aber der Glanz leicht wieder hergestellt.

Die Silberlegirungen, welche zu Münzen, zu Silbergeräth und Juwelierarbeiten angewandt werden, müssen einen festbestimmten Gehalt an Silber, Feingehalt, haben; auf den Arbeiten der Silberarbeiter muß in den meisten Ländern dieser Feingehalt durch einen Stempel angegeben sein.

Für das französische Silbergeld ist der gesetzliche Feingehalt $^{900}/_{1000}$, d. h. es muß 900 Th. Silber auf 100 Th. Kupfer enthalten. Da es aber schwierig wäre stets genau den gleichen Feingehalt durch direktes Zusammenschmelzen beider Metalle zu erzielen, so duldet es das Gesetz, wenn der Feingehalt bis zu $^{3}/_{1000}$ unter oder über dem gesetzlichen ist. Eine Legirung von 897 Silber und 103 Kupfer wird also noch angenommen, bestände sie aber aus 896 Silber und 104 Kupfer, so dürfte sie nicht zugelassen werden; ebenso wenig, wenn darin mehr als 903 Silber enthalten wäre; es wäre dann vortheilhaft sie mit etwas Kupfer umzuschmelzen, und sie so auf den gesetzlichen Feingehalt zu bringen.

Die Silber-Medaillen müssen $^{950}/_{1000}$ Feingehalt haben, wobei ebenfalls die erlaubte Schwankung $^{3}/_{1000}$ über oder unter die Norm beträgt.

Für Silbergeräth ist der gesetzliche Feingehalt $^{950}/_{1000}$ — $^{945}/_{1000}$.

Für kleinere Silbersachen und Schmucksachen ist bestimmt $^{800}/_{1000}$ — $^{795}/_{1000}$.

Um Silbersachen zu löthen, nimmt man eine Legirung aus 667 Th. Silber, 233 Th. Kupfer und 100 Th. Zink.

§ 1140. Sehr viele Vasen u. dgl. werden aus Kupfer gemacht, was mit einem Silberblättchen belegt ist; der Fein-

gehalt der Plattirung oder des Blattsilbers ist auf $\frac{1}{20}$ bestimmt; das plattirte Silber soll also $\frac{19}{20}$ Kupfer und $\frac{1}{20}$ Silber enthalten; indessen wird es auch mit noch weniger Silber verarbeitet. Die plattirten Kupferbleche erhält man folgendermaßen: ein Kupferblech wird zuerst mit einem scharfen Eisen glatt geschabt, dann durch Eintauchen in eine starke Lösung von salpetersaurem Silberoxyd leicht versilbert; worauf man sie mit einem gleich großen Blatte von Silber bedeckt, welches $\frac{1}{20}$ vom Kupfer wiegt. Das Ganze wird im Ofen zum Dunkelrothglühen erhitzt und nun unter ein Walzwerk gebracht, bis das plattirte Blech die gewünschte Dicke erreicht hat. Die beiden Metalle haften dann so fest auf einander, daß sie nicht mehr mechanisch getrennt werden können.

Statt der plattirten Waaren sind jetzt vielfach die aus reinem Kupfer oder aus Kupferlegirungen gearbeiteten, und nach dem unten beschriebenen Verfahren versilberten, in Gebrauch gekommen.

Das Probiren der Silberlegirungen.

§ 1141. Für eine nothwendige und erfolgreiche Controlle der Regierung beim Ausmünzen des Silbers, und bei der Verarbeitung von Silbergeräth, ist eine rasche und genaue Bestimmungsmethode des Feingehaltes der Legirungen eine wichtige Forderung. Das Probiren des Silbers kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden: das erste und das älteste ist die Cupellation, das zweite ist die Analyse auf nassem Wege. Dies letzte Verfahren liefert viel genauere Resultate, und hat in Frankreich bei allen Probirbehörden des Staates die Cupellation verdrängt.

Das Probiren durch Cupellation.

§ 1142. Die Analyse der Legirungen von Silber und Kupfer mittelst Cupellation stützt sich auf die Eigenschaft des Silbers, sich nicht zu oxydiren, wenn man es an der Luft schmelzend erhält und sich dabei fast gar nicht zu verflüchtigen.

Das Kupfer wird unter diesen Umständen oxydirt und in Oxydul Cu^2O verwandelt; zu seiner Abscheidung ist aber erforderlich,



Fig. 570.

daß man der Legirung noch etwas Blei zusetzt, was bei seiner Oxydation schmelzende Glätte bildet, worin sich das Kupferoxydul auflöst. Dies Abtreiben geschieht in einer Kapelle (Fig. 570), nämlich in einer porösen und dickwandigen Schale aus Knochenasche, die man, mit etwas Wasser zum steifen Teig angefeuchtet, in die Form drückt, deren Vertikaldurchschnitt Fig. 571 zeigt. Das geschmolzene Bleioxyd



Fig. 571.

dringt mit den übrigen Metalloxyden, welche es aufgelöst enthält, in die Kapelle und zuletzt bleibt auf der Kapelle nur ein Korn von Feinsilber. Eine Kapelle von Knochenasche kann ungefähr ihr gleiches Gewicht an Bleioxyd absorbiren.

Die Menge des Bleies, welches man behufs einer leichten Cupellation der Legirung zuzusetzen hat, hängt von dem Kupfergehalte derselben ab; je mehr Kupfer vorhanden ist, um so mehr Blei ist nöthig, weil das Blei in so überwiegender Menge vorhanden sein muß, daß das Bleioxyd, nachdem es das gleichzeitig entstandene Kupferoxydul aufgelöst hat, stets noch hinreichend leicht flüssig bleibt, um von der Kapelle rasch eingesogen zu werden. Wenn dies Einsaugen nicht Statt findet, so bedeckt sich das Metall bald mit Oxyd und die weitere Oxydation hört auf; man sagt dann: die Probe ist ertränkt.

Bei der Cupellation wird zum Silberprobiren gewöhnlich ein Gramm Legirung genommen. Für den vom Kupfergehalte bedingten Bleizusatz hat die Erfahrung folgende Verhältnisse als zweckmäßig ergeben:

1000 Th. Metall enthalten:	Die Cupellation von 1 Gramm des Metalles erfordert:
1000 Th. Silber	0,5 Gr. Blei.
950 „ „	3 „ „
900 „ „	7 „ „
800 „ „	10 „ „
700 „ „	12 „ „

600	Th. Silber	14 Gr. Blei.
500	„ „	
400	„ „	
300	„ „	16—17 „
200	„ „	
100	„ „	
	reines Kupfer	

Meistens kennt man annäherungsweise schon den Feingehalt der zu probirenden Legirungen, um danach den Bleizusatz bestimmen zu können. Unter dem zuzusetzenden Blei muß sich auch immer ein dünnes Blättchen zum Einwickeln der Probe befinden.

Der Cupellationsofen ist in Fig. 572 und 573 dargestellt. Fig. 573 zeigt ihn im Vertikal-Durchschnitt. Der wichtigste

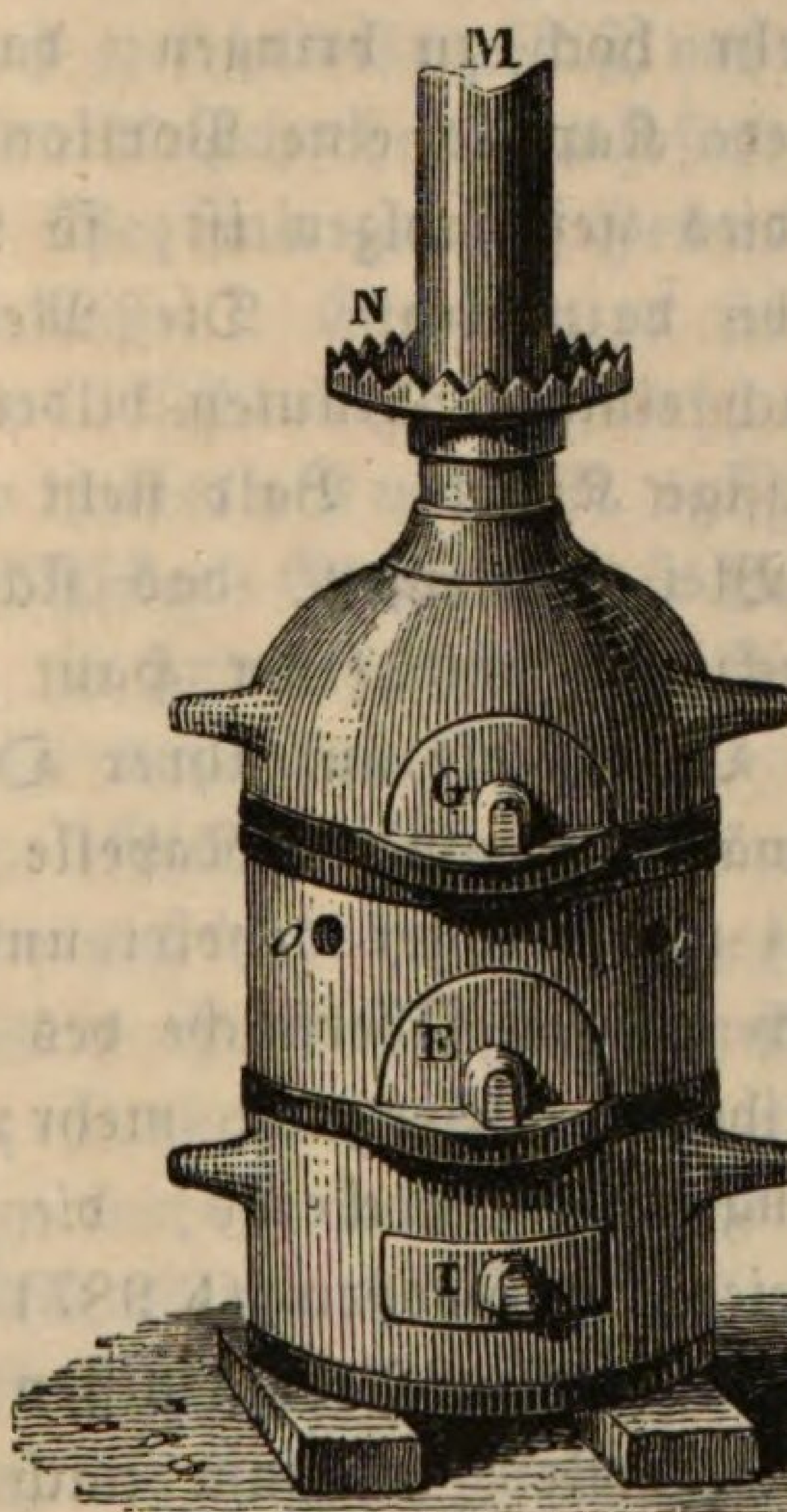


Fig. 572.

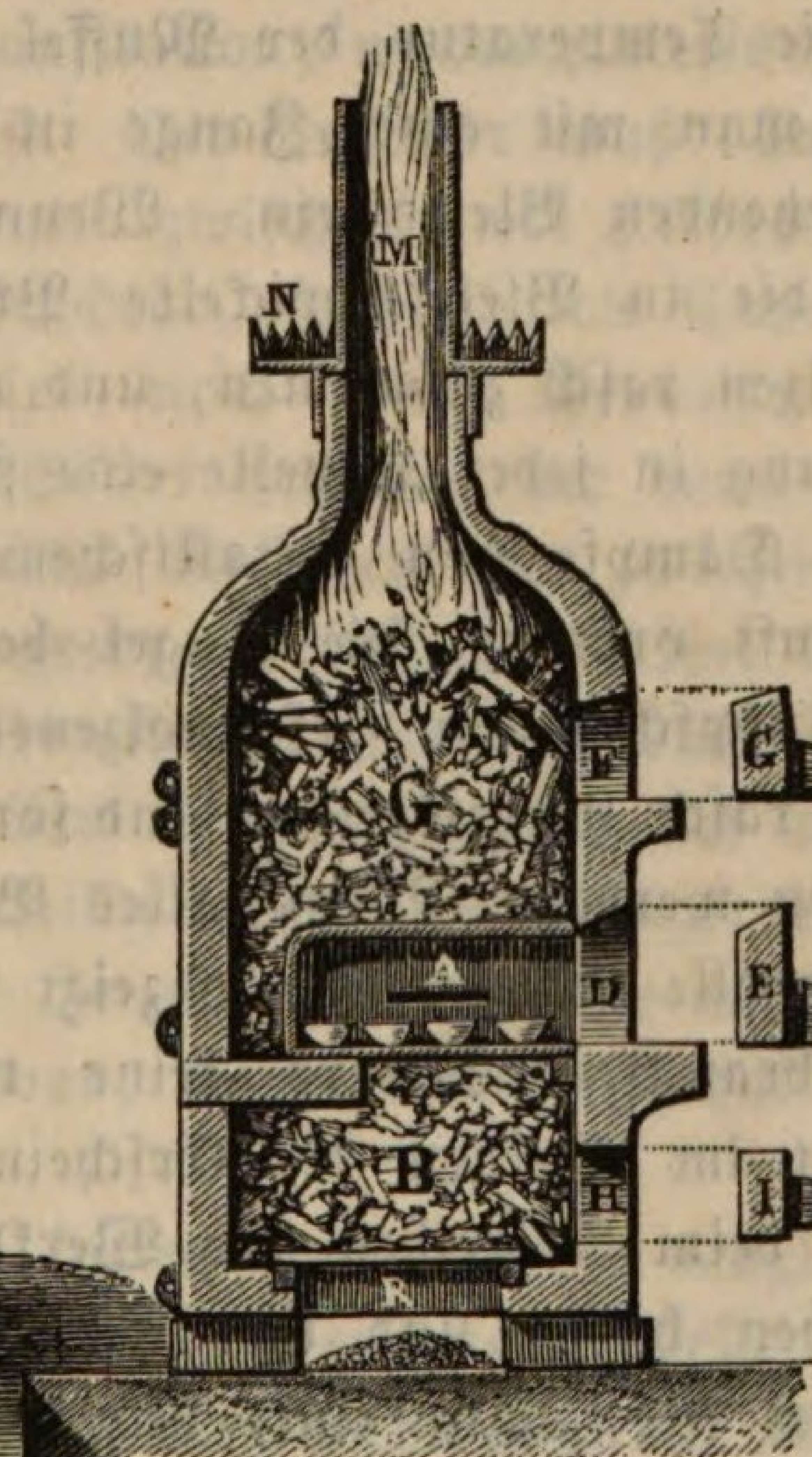


Fig. 573.

Theil des Ofens ist die Muffel A. Dies ist ein Halbcylinder (Fig. 574) aus Thon gebrannt, an beiden Enden verschließbar.



Fig. 574.

Die Muffel liegt so im Ofen, daß man sie vollständig mit Kohlen umgeben kann. Ihre Oeffnung paßt genau auf die Oeffnung des Ofens. Die Seitenwände der Muffel haben Längsspalten, um der äußeren Luft den Durchzug zu gestatten, welche durch die Muffelthür eintritt und durch die Spalten in den Zug des Ofens abzieht. Es zieht also ein beständiger sehr oxydirender Luftzug durch die Muffel. Gewöhnlich wird auf den Feuerraum zur Beförderung des Zuges noch ein Rohr **M** aus starkem Schwarzblech aufgesetzt, um den Zug zu befördern.

Der Ofen wird durch die Thüre bei **F** ganz mit Holzkohlen angefüllt. Die frischen Kapellen werden auf den Kranz **N** zum Trocknen gestellt. Man stellt sie dann in großer Zahl symmetrisch in die Muffel, schließt deren Oeffnung **D** durch die Thür **E**, um die Temperatur der Muffel sehr hoch zu bringen; darauf trägt man mit einer Zange in jede Kapelle eine Portion des zuzusetzenden Bleies ein. Wenn dies geschmolzen ist, so wird auch die in Blei gewickelte Probe dazugelegt. Die Metalle schmelzen rasch zusammen, und nach einigen Minuten bildet die Legirung in jeder Kapelle eine flüssige Kugel. Bald sieht man weiße Dämpfe von metallischem Blei aufsteigen, das sich an der Luft oxydirt; die Kugel bedeckt sich mit einer Haut und mit Tröpfchen von geschmolzenem Oxyd, die auf ihrer Oberfläche rasch umhertreiben und fortwährend von der Kapelle eingesogen werden. Wenn alles Blei und Kupfer oxydirt und in die Kapelle gezogen ist, so zeigt sich an der Oberfläche des nun feingebrannten Silbers keine treibende Bewegung mehr; es erfolgt im Kleinen die Erscheinung des Blickens, die wir schon beim Abtreiben des Werkbleies im Großen (§ 987) beschrieben haben und hier in ganz ähnlichen Verhältnissen begründet ist. Man rückt nun die Kapellen langsam nach der Thüre hin, damit das Silber nicht zu plötzlich erstarrt. Wie wir oben (§ 1115) gesehen haben, absorbirt das reine Silber an der Luft eine gewisse Menge von Sauerstoff, der sich bei plötzlichem Erkalten mit Heftigkeit in dem Erstarrungs-Augenblicke entwickelt; dabei wird aber gewöhnlich etwas Silber fort-

geschleudert, man sagt dann, das Silber spratzt. Es ist dem Silberkorn leicht anzusehn, ob es gespratzt hat, weil es dann nicht gerundet erscheint, sondern einen pilzförmigen Auswuchs an der Stelle zeigt, wo das Spratzen Statt fand. Die Proben, welche gespratzt haben, müssen verworfen werden, weil sie den Feingehalt zu niedrig angeben.

Bei einer brauchbaren Probe muß das Silberkorn nur schwach an der Kapelle anhängen; seine untere Fläche muß eben, wenn auch matt, seine obere Fläche glänzend und ohne Runzeln erscheinen. Wenn die Oberfläche glanzlos und gestreift ist, so hat die Probe entweder gespratzt, oder sie ist nicht völlig feingebrannt, weil die Temperatur zu hoch war, oder weil es an Blei gefehlt hat.

§ 1143. Die Temperatur des Ofens ist von wesentlichem Einfluß auf das Ergebniß der Cupellation, wodurch dieses einer gewissen Unsicherheit ausgesetzt ist. Der Probirer muß nämlich seinen Weg mit großer Gewandtheit zwischen zwei Klippen zu finden wissen. Giebt er zu starke Hitze, so bleibt die Cupellation unvollständig, zugleich wird noch durch Verdampfung Silber verloren, und ein wenig Silber geht mit der dann sehr leicht flüssigen Glätte in die Kapelle. Giebt er aber zu schwache Hitze, so findet freilich ein geringerer Verlust an Silber statt, aber bei dem unvollständigen Abtreiben bleibt das Korn bleihaltig. Diese beiden Fehlerquellen treten zugleich bei allen Proben auf und heben sich gegenseitig mehr oder weniger vollständig in ihren Einflüssen auf. Je nachdem die eine oder die andere vorherrschend wirksam war, wird der Feingehalt zu niedrig oder zu hoch gefunden.

Der Probirer muß deßhalb seinen Ofen immer möglichst gleichförmig heizen; er muß dann eine Corrections-Tabelle entwerfen, die ihm für jede Legirung die Correction angiebt, welche bei dem gefundenen Feingehalte anzubringen ist, um ihn genau zu machen. Um diese Tabelle anzufertigen, werden aus reinem Silber und Kupfer Legirungen nach bekannten Verhältnissen zusammengeschmolzen und mit der gehörigen Menge von Blei cupellirt. Diese Tabelle gilt aber allein für den Probirer, der

sie angefertigt hat und stets mit demselben Ofen arbeitet. Zu größerer Sicherheit muß der Probirer seine Tabelle, sein Verfahren und seinen Ofen durch Cupellation einer Legirung von bekannter Zusammensetzung prüfen, und falls die Ergebnisse der neuen Controll-Proben nicht mit denen der früheren stimmten, die Corrections-Tabelle einer völligen Revision unterwerfen. Es folgt hier die in der Münze von Paris für die bei der Cupellation erhaltenen Silberkörner angenommene Correctionstabelle:

Wirklicher Feingehalt:	Gefundener Feingehalt:	Verlust; also der Betrag, um welchen der gefundene Feingehalt erhöht werden muß, um den wirklichen zu erhalten:
1000	998,97	1,03
950	947,50	2,50
900	896,00	4,00
850	845,85	4,15
800	795,70	4,30
750	745,48	4,52
700	695,25	4,75
650	645,29	4,71
600	595,32	4,68
550	545,32	4,68
500	495,32	4,68
400	396,05	3,95
300	297,40	2,60
200	197,47	2,53
100	99,12	0,88.

Wenn die Cupellation mit der gehörigen Sorgfalt ausgeführt wird, so kann man eine Genauigkeit von 2—3 Tausendtel erreichen.

Das hiebei angewandte Blei muß möglichst silberfrei sein; es heißt im Handel Probirblei; jedenfalls muß sich der Probirer von der Reinheit desselben überzeugen. Gewöhnlich werden zu diesem Zwecke 50 Gr. Blei der Cupellation unter=

worfen und das kleine Silberkorn gewogen, was zurückbleibt. Bei allen Proben wird hernach auch für den Silbergehalt des Probirbleies die erforderliche Correction angebracht.

Das Probiren auf nassem Wege.

§ 1144. Das Probiren von Silberlegirungen auf nassem Wege besteht in der Fällung des aufgelösten Silbers als unlösliches Chlorsilber mittelst einer titrirten Auflösung von reinem Chlornatrium. Da sich das gefällte Chlorsilber beim Umschütteln und bei Anwesenheit eines geringen Ueberschusses an Salpetersäure leicht zusammenballt und absetzt, so läßt sich bei dem allmähligen Zusatze der Salzlösung leicht bestimmen, wann das Silber vollständig ausgefällt ist. Die zur Fällung dienende Lösung von Chlornatrium ist von der Stärke, daß zur genauen Fällung von 1 Gr. reinem Silber gerade 1 Cubikdecimeter erforderlich ist. Um den Silbergehalt einer Legirung zu bestimmen wird 1 Gr. der Legirung in 5—6 Gr. Salpetersäure gelöst; die Salzlösung befindet sich in einer graduirten Bürette, und aus dieser wird sie vorsichtig der Silberlösung zugesetzt, bis der letzte Tropfen der Salzlösung keinen Niederschlag mehr giebt. Nach dem jedesmaligen Zusatze von Salzlösung wird die Flasche mit der Silberlösung heftig umgeschüttelt, damit sich der Niederschlag ansammelt und die Flüssigkeit klärt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter von Salzlösung, welche zur vollständigen Fällung des Silbers verbraucht wurden, giebt den Feingehalt der Legirung an.

Dies Verfahren wird viel einfacher und schärfer, wenn man den Feingehalt der Legirung annäherungsweise schon kennt, wie bei Münzen und Silbergeräthen. Man bedient sich nämlich in diesem Falle zweier Lösungen von Chlornatrium; die erste, die Normallösung, ist von solcher Concentration, daß zur Fällung von 1 Gr. reinem Silber genau 1 Deciliter erfordert wird; die zweite Lösung ist zehnmal schwächer als die Normallösung, so daß von derselben 1 Liter erfordert wird, um 1 Gr. reines Silber aus seiner Lösung zu fällen. Man nennt diese

zweite die Decimallösung. Bisweilen wendet man noch eine dritte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd an, von der 1 Liter gerade 1 Gramm Silber aufgelöst enthält.

Gesetzt es handle sich nun um die Bestimmung des Feingehaltes in einer Münze. Man weiß, daß diese Legirung gesetzlich mindestens $^{897}/_{1000}$ Silber enthalten muß. Unter der Annahme, daß sie nur $^{896}/_{1000}$ enthalte, würde in 1,116 Gr. der Legirung 1 Gr. Silber enthalten sein. Man wägt genau 1,116 Gr. der Legirung ab und übergießt sie in einer Flasche, die mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschließbar ist, mit 5—6 Gran reiner Salpetersäure; in die erhaltene Auflösung schüttet man 1 Deciliter der Normallösung von Chlornatrium. Wenn der Feingehalt der Münze genau $^{896}/_{1000}$ beträgt, wie es angenommen war, so müßte dann das Silber vollständig gefällt worden sein, und die Lösung dürfte kein überschüssiges Chlornatrium enthalten. Ist der Feingehalt höher, so ist noch Silber in der Lösung geblieben; ist er niedriger, so ist das Silber nicht nur vollständig ausgefällt, sondern es findet sich noch überschüssiges Chlornatrium in Lösung. Um darüber zu entscheiden, wird die verschlossene Flasche heftig geschüttelt, um die Flüssigkeit zu klären. Wenn letzteres erreicht ist, setzt man 1 Cubikcentimeter der Salz=Decimallösung hinzu, wodurch $^{1}/_{1000}$ Silber gefällt werden kann. Wenn ein Niederschlag entstanden ist, so schüttelt man stark um und setzt zu der geklärten Flüssigkeit noch 1 Cub. Centimeter derselben Salz=Decimallösung. Entsteht nochmals ein Niederschlag, so wird nach wiederholtem Umschütteln der geklärten Flüssigkeit wieder 1 Cub. Centimeter der Salz=Decimallösung zugesetzt; man fährt so fort, bis sich die Silberlösung auf Zusatz des letzten Cubikcentimeters nicht mehr trübt. Gesetzt bei Zusatz des fünften Cubikcentimeters sei noch ein Niederschlag entstanden; bei Zusatz des sechsten sei aber die Lösung klar geblieben, so kann man schließen, daß nach der Ausfällung von 1 Gr. Silber mittelst 1 Cubikdecimeter Salz=Normallösung die Flüssigkeit wenigstens noch $^{4}/_{1000}$ Silber enthielt. Da der fünfte Cubikcentimeter der Salz=Decimallösung noch einen Niederschlag hervorbrachte, der sechste aber nicht

mehr, so konnte sie höchstens $^5/_{000}$ Silber enthalten, nimmt man also dafür 4½ Tausendtel als den wahren Gehalt an, so ist man sicher, daß dies bis auf ½ Tausendtel genau ist. Der wahre Gehalt der Legirung ist danach 896+4½, also 900½ Tausendtel.

Wenn schon der erste Cub. Centimeter der Salz-Decimallösung in der Silberlösung keinen Niederschlag mehr giebt, nachdem der letzteren ein Cub. Decimeter der Salz-Normallösung zugesetzt war, so kann die Legirung keinen höheren Gehalt als $^{896}/_{000}$ haben und diese Probe kann dann nicht gebraucht werden, oder man muß sich der Silber-Decimallösung bedienen; von dieser wird zuerst 1 Cub. Centimeter zugesetzt, um den schon vorher überschüssig zugesetzten Cub. Centimeter der Salz-Decimallösung gerade auszufällen. Wenn sich die Flüssigkeit nach dem Umschütteln geklärt hat, so setzt man wieder 1 Cub. Centimeter Silber-Decimallösung hinzu; entsteht ein Niederschlag, so schüttelt man um und fügt noch 1 Cub. Centimeter hinzu, und fährt so fort, bis sich beim Zusatz der Silberlösung kein Niederschlag mehr bildet. Gesetzt die drei ersten zugesetzten Cub. Centimeter der Silberlösung hätten noch jedes Mal einen Niederschlag gegeben, der vierte aber nicht mehr, so ist es wahrscheinlich, daß schon der dritte nicht mehr vollständig erforderlich war; wir nehmen an, er sei nur zur Hälfte zersetzt, so wären 2½ Cub. Centimeter Silber-Decimallösung nöthig gewesen, um die überschüssig zugesetzte Salz-Normallösung zu zersetzen. Von dem in der Legirung angenommenen Gehalte von $^{896}/_{000}$ müssen also 2½ Tausendtel abgezogen werden und der wirkliche Feingehalt ergiebt sich zu $\frac{893,5}{1000}$.

Für die Laboratorien der Münzen, wo täglich zahlreiche Silberproben ausgeführt werden müssen, sind gut eingerichtete Apparate, mittelst deren das Probiren nicht nur rasch, sondern auch mit vollkommener Regelmäßigkeit und möglichster Schärfe ausgeführt werden kann, ein höchst wichtiges Erforderniß. Wir wollen hier kurz die in der Münze von Paris angenommene Einrichtung beschreiben.

Die Salz-Normallösung befindet sich in einem kupfernen, innen verzinnten Behälter V (Fig. 575). Um jede Verdunstung von Wasser und jede dadurch veranlaßte Veränderung in der Concentration der Lösung zu vermeiden, ist dieser Behälter vollkommen verschlossen. Nur durch ein Mariotte'sches Rohr uv kann die Luft eintreten. An diesem oben an einer Wand befestigten Behälter befindet sich ein rechtwinklig gebogenes Rohr ce mit einem Hahn r. Die Pipette A ist genau für 1 Deciliter geeicht und mit dem Rohr cd, vermittelst des Glasrohrs bc verbunden, worin sich ein Thermometer befindet. Das Metallstück, welches das Glasrohr bc mit der Pipette (Fig. 576) verbindet, hat zwei Hähne r′ r″, deren Zweck gleich erläutert werden wird. Der Probirer schließt das Ende a der Pipette mit dem Finger und öffnet die Hähne r′ und r″. Die Salzlösung fließt in einem dünnen Strahle in die Pipette, ohne deren obere

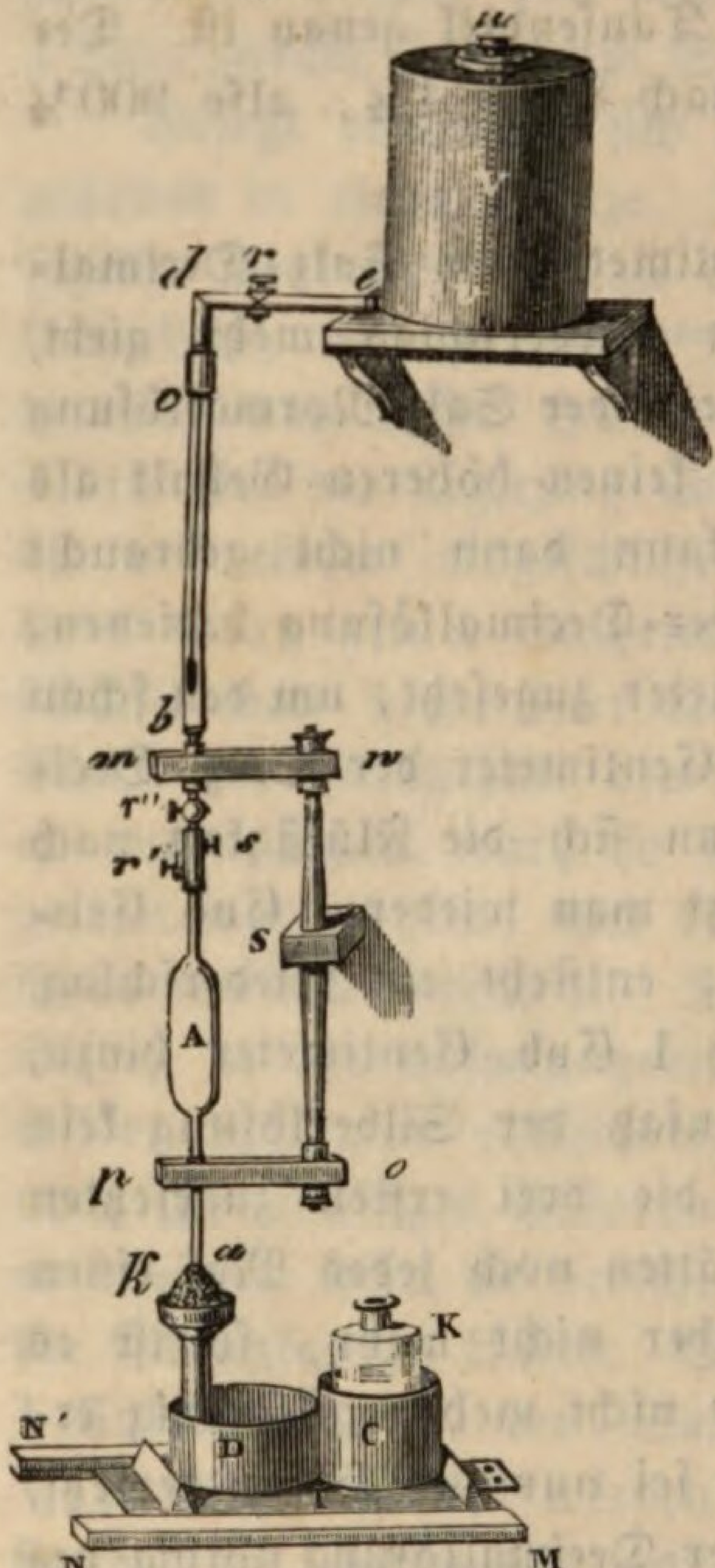


Fig. 575.

Oeffnung zu verschließen, so daß die darin enthaltene Luft durch den Hahn r′ und den kleinen Tubulus, in den er ausgeht, entweichen kann. Wenn die Pipette ein wenig über den Strich *a* gefüllt ist, so werden die Hähne r′ und r″ geschlossen.

Die Flasche mit der Auflösung der Legirung in Salpetersäure steht in dem Behälter C auf dem Tischchen J (Fig. 575), welches in den beiden Falzen **MN** und **M′N′** verschiebbar ist. Auf diesem Tischchen ist noch ein Aufsatz **D** befestigt, der an seinem oberen Theile einen kleinen Schwamm **k** trägt, welcher gerade bis an die untere Mündung a der Pipette reicht. Der Probirer schiebt das Tischchen so, daß der Schwamm den Rand

der Pipette berührt; er öffnet dann vorsichtig den Hahn r′ und läßt langsam so lange Flüssigkeit aus der Pipette ausfließen bis ihr Niveau gerade beim Strich *a* steht. Der Schwamm nimmt den letzten Tropfen Flüssigkeit, der sonst hängen bliebe, fort. Nun wird die Flasche K untergesetzt und durch Oeffnung des Hahns r′ läßt man den Inhalt der Pipette in dieselbe vollständig ausfließen. Den letzten der Pipette anhängenden Tropfen läßt man unberücksichtigt, weil die Pipette so geeicht ist, daß die Flüssigkeit, welche im vollen Strahl ausfließt, gerade 1 Cubikdecimeter oder 1 Deciliter beträgt.

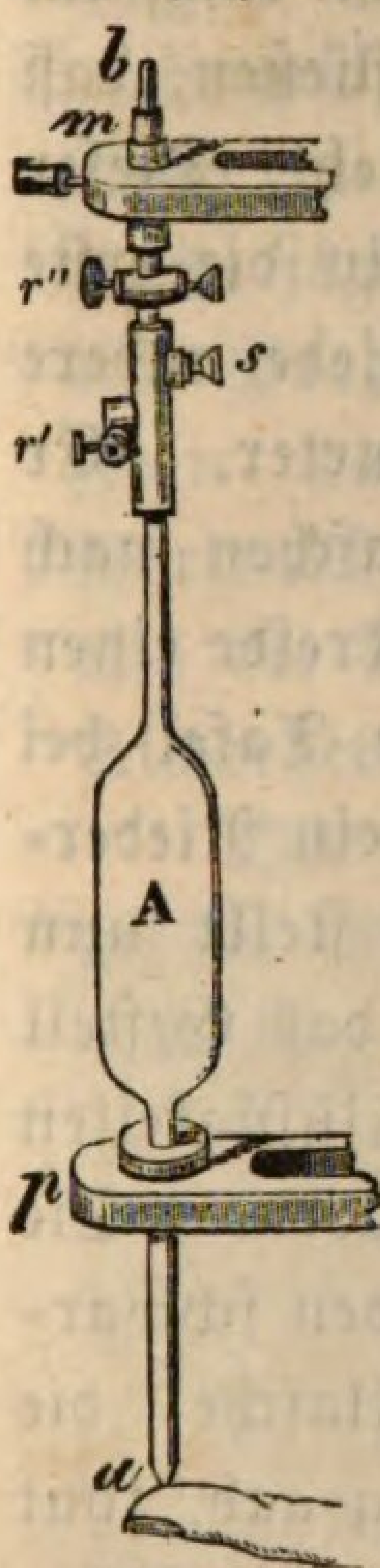
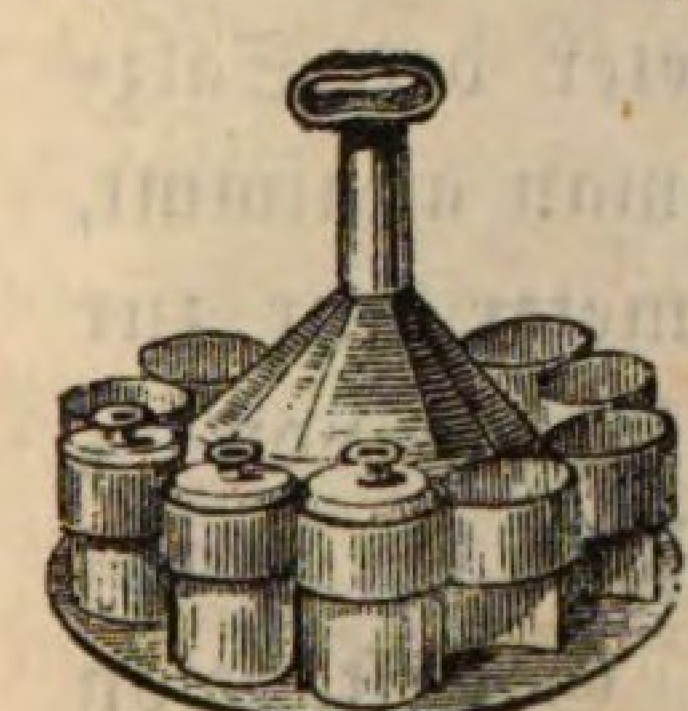


Fig. 576.

Gewöhnlich werden viele Proben auf einmal gemacht; in einer Reihe von numerirten Flaschen befindet sich in einer jeden eine Auflösung von 1,116gr der Legirung. Um die Lösung zu beschleunigen, stellt man alle Flaschen zusammen auf ein Gestell mit Fächern (Fig. 577); nachdem die Legirung und die Salpetersäure in jede Flasche gethan ist, taucht man das Ganze in warmes Wasser. Wenn die Metalle aufgelöst sind, so bläst man in jede Flasche, um die salpetrigen Dämpfe fortzutreiben; dann kommt in jede Flasche 1 Deciliter Normallösung. Sie werden dann in ein zweites mit Fächern versehenes Gestell (Fig. 578) gesetzt; dieses hängt an dem Ende einer Stahlfeder cd und wird unten von einer Schraubenspiralfeder ab getragen.


Fig. 577.

Wenn die Flaschen mit ihren eingeschliffenen Stöpseln verschlossen sind, faßt der Probirer das Gestell am Griffe ef, schüttelt es einige Minuten, worauf sich die Lösungen rasch klären. Alle Flaschen werden nun auf einen schwarzen Tisch gestellt, der ein numerirtes Fachwerk hat, um jede Flasche in ihre Nummer zu stellen. Die Salz-Decimallösung befindet sich in einer Flasche (Fig. 579); ein an seinem unteren Ende ausgezogenes Glasrohr taucht in die Lösung; ein Strich auf dem Rohr bezeichnet den Inhalt von 1 Cub. Centimeter. Der Probirer legt den Finger

auf die Oeffnung des Rohrs, hebt es heraus und läßt langsam

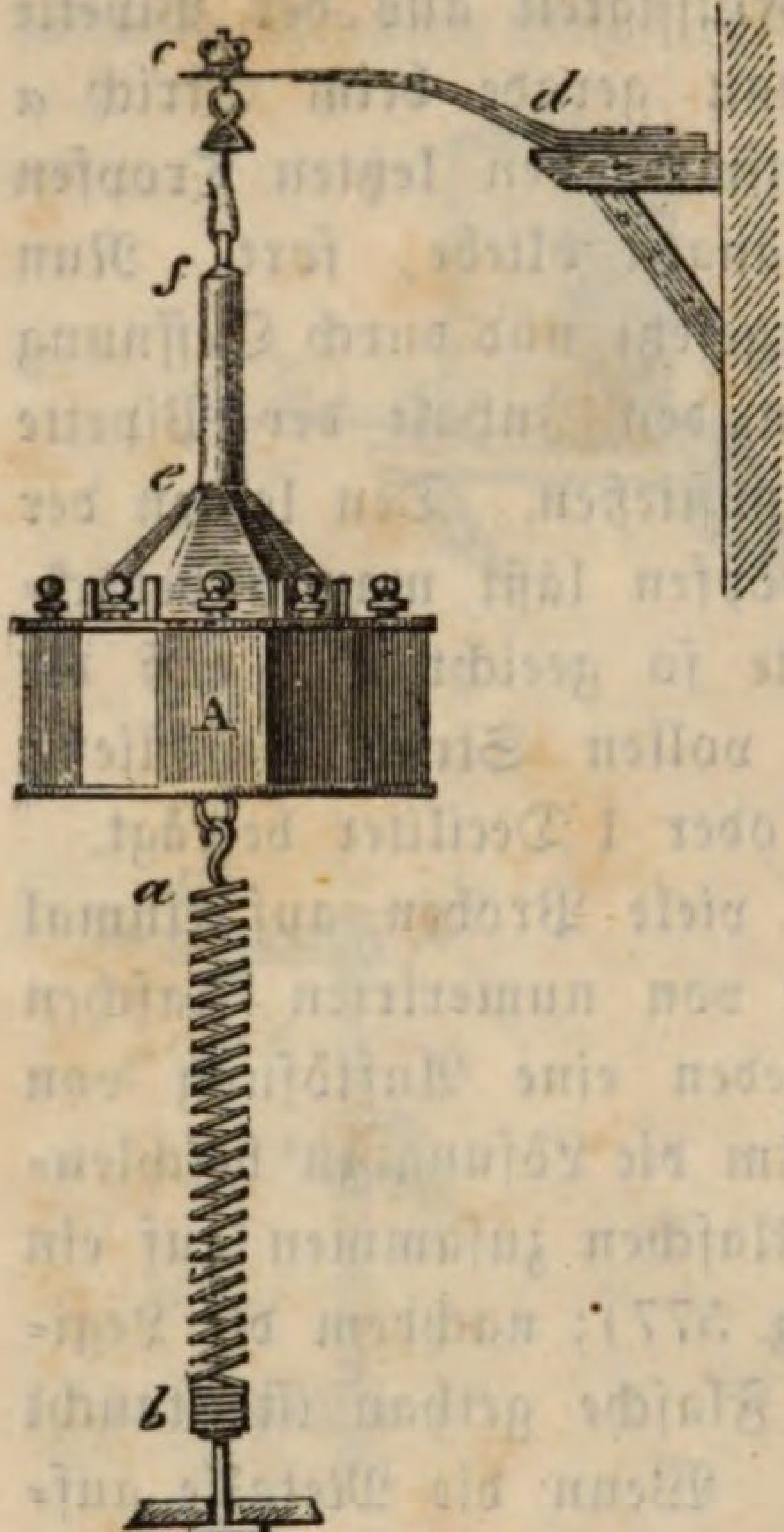


Fig. 578.

so viel Flüssigkeit herausfließen, daß sie genau bei der Marke steht. Dieser Cubikcentimeter kommt in die erste Flasche und ebenso in jede andere Flasche ein Cubikcentimeter. Er untersucht nun alle Flaschen nach einander und macht mit Kreide einen Strich auf die schwarze Tafel bei jeder Flasche, in der sich ein Niederschlag gebildet hat. Er stellt nun die Flaschen wieder auf das Gestell in Fig. 578, um die Flüssigkeiten durch Schütteln zu klären. Sie kommen nun wieder auf den schwarzen Tisch und in jede Flasche, die vorher einen Niederschlag gab, thut man noch 1 Cub. Centimeter Salz-Decimallösung. Die Zahl der Kreidestriche bei jeder Flasche giebt an, wie viel Cubikcentimeter der Salz-Decimallösung noch eine Fällung bewirkten. Da man annimmt,


Fig. 579.

daß der letzte noch wirksame Cubikcentimeter nur zur Hälfte nöthig war, so hat man nach Abzug von ½ von der Zahl der obigen Striche die Zahl der Tausendtel, die man dem angenommenen Gehalte von $^{896}/_{000}$ noch zufügen muß, um den wahren Gehalt zu finden.

Die titrirte Salzlösung ist für die Temperatur von 15° bereitet; da sich diese Lösung beim Erwärmen ausdehnt, so muß der Gehalt der Lösung bei gleichem Volum durch Temperatur-Veränderungen auch verändert werden. Natürlich muß deshalb das Resultat eine Correction erfahren, sobald die Bestimmung nicht bei 15° gemacht wurde. Diese Correction findet sich aus hiezu angefertigten Tabellen, und es wird deshalb der Stand des Thermometers im Rohr cb (Fig. 575) notirt. Aber man

umgeht diese Correctionen, die doch stets mit etwas Unsicherheit verknüpft sind, durch folgenden Kunstgriff, wodurch man zugleich die Beschaffenheit der Normallösung controllirt: Man macht täglich zu derselben Zeit mit den Proben der Legirungen eine Probe mit 1 Gr. reinem Silber. Dadurch erhält man für jeden Tag den genauen Werth für den Gehalt der Salz-Normallösung. Für alle gleichzeitig gemachten Proben kann also die Abweichung dieses Gehaltes vom Normal-Gehalte mit Sicherheit corrigirt werdeu.

Die Normallösung von Chlornatrium wird gewöhnlich in großer Menge auf einmal bereitet, und es dient dazu das gewöhnliche unreine Salz des Handels. Man löst 500 Gr. Salz in 4 Liter Wasser, filtrirt die Lösung und setzt das erforderliche Wasser zu, um die Normallösung zu erhalten, unter der Annahme, das Salz wäre rein. Der Gehalt ist aber natürlich nur annäherungsweise richtig. Um denselben genau kennen zu lernen, wird 1 Cubikcentimeter dieser Lösung mit der Auflösung von 1 Gr. reinem Silber in Salpetersäure versetzt. Man klärt die Flüssigkeit durch Schütteln, und bestimmt dann mit einer Decimallösung, entweder von Silber, oder von Chlornatrium genau die Anzahl der Tausendtel, entweder von Chlornatrium oder von Silber, die noch frei geblieben sind. Man kennt nun die Menge von Wasser oder von Chlornatrium, die man der Salzlösung noch zuzusetzen hat, um dieselbe auf den richtigen Gehalt zu bringen. Nach dem erforderten Zusatze macht man eine neue Probe und fährt so fort, bis die Salzlösung die erforderte Normalstärke hat.

Um die Salz-Decimallösung zu erhalten, bringt man 1 Deciliter der Normallösung in eine Flasche, die genau für 1 Liter mit einem Striche am Halse geeicht ist, und füllt dieselbe dann bis zum Striche mit Wasser.

Zur Darstellung der Silber-Decimallösung wird 1 Gr. reines Silber in 5—6 Gr. Salpetersäure gelöst, und diese Lösung genau bis auf 1 Liter verdünnt.

Ein Quecksilbergehalt in der Silberlegirung macht die Probe auf nassem Wege ungenau, weil das Quecksilber, indem es als

Chlorür gefällt wird, einen Theil des Chlornatriums zersetzt. Enthält die Legirung eine auch nur etwas erhebliche Menge von Quecksilber, so giebt sich dies leicht dadurch zu erkennen, daß sich die Flüssigkeit durch Schütteln nicht klärt, und daß der erste Niederschlag sich nicht schwärzt am Lichte. Indessen läßt sich die Fällung des Quecksilberchlorürs verhindern, wenn man die Silberlösung gleich vor Zusatz der Salzlösung mit etwas essigsaurem Natron versetzt.

Das Probiren der Silbererze.

§ 1145. Um silberhaltigen Bleiglanz auf Silber zu probiren, wird daraus zuerst das Blei nach dem oben (§ 980) beschriebenen Verfahren abgeschieden, und darauf das Blei der Cupellation unterworfen. Bisweilen schmilzt man auch wohl den Bleiglanz mit seinem 3—4fachen Gewichte von Salpeter; der Schwefel vom Bleiglanz wird dabei in Schwefelsäure verwandelt, die sich mit dem Kali verbindet, während das meiste Blei metallisch mit dem ganzen Silbergehalte abgeschieden wird.

Die silberhaltigen Kupfererze werden zuerst auf Kupfer probirt; das Kupferkorn wird dann mit seinem 16fachen Gewichte an Blei cupellirt. Die Kupferbestimmung wird folgender Maßen ausgeführt: Wenn das Erz eine Schwefelverbindung ist, so wird es zuerst in einer kleinen Thonschale geröstet, wobei man zu starkes Erhitzen vermeidet, damit das Erz nicht zum Schmelzen kommt. Wenn dann beim Rösten keine fernere Entwickelung von schwefliger Säure mehr wahrzunehmen ist, so bedeckt man das Schälchen mit einem Deckel und erhitzt bis zum Hellrothglühen, um die schwefelsauren Salze zu zersetzen. Die geröstete Substanz wird dann in einem Schmelztiegel mit ihrem 3—4fachen Gewichte von schwarzem Fluß geschmolzen. Dies wird entweder in einem Gebläsefeuer, oder in einem sehr gut ziehenden Glühofen ausgeführt. Nach dem Zerschlagen des erkalteten Tiegels findet sich unter einer alkalischen Schlacke, die nur Spuren von Kupfer enthält, ein geschmeidiger Kupferkuchen.

Die oxydirten Silbererze brauchen nicht vorher geröstet zu werden; will man in den kupferhaltigen vorher das Kupfer bestimmen, so werden sie unmittelbar mit schwarzem Fluß geschmolzen; soll nur das Silber darin bestimmt werden, so mengt man das Erz mit seinem 8—10fachen Gewichte von Bleiglätte und mit seinem doppelten Gewichte von schwarzem Fluß in einem Schmelztiegel. Ein Theil der Glätte wird durch die Kohle des schwarzen Fluß zu metallischem Blei reducirt, welches alles Silber aufnimmt; die quarzige und erdige Gangart verschlackt sich mit der Glätte und dem Kali des schwarzen Fluß. Die Silbererze, welche Schwefel- und Arsenik-Verbindungen enthalten, werden ebenfalls mit Glätte geschmolzen; oft ist es aber nicht nöthig, schwarzen Fluß zuzusetzen, weil durch die Zersetzung der Schwefel- und Arsenik-Verbindungen mit der Glätte genug metallisches Blei reducirt wird, um alles Silber aufzunehmen.

Gold.

Aequivalent: Au = 1227,8.

§ 1146. Das Gold, welches zu Münzen und Goldarbeiten dient, ist nicht rein, sondern mit etwas Kupfer und Silber legirt, wodurch es mehr Härte erlangt. Um das Gold rein darzustellen, löst man Goldmünzen in Königswasser auf, verdampft die Lösung bei sehr gelinder Wärme zur Trockne, bis alle freie Säure verdampft ist. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, dabei scheidet sich etwas Chlorsilber ab; die klare Lösung wird mit überschüssigem schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, wodurch das Gold metallisch als ein braunes Pulver gefällt wird. Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Au^2Cl^3 + 6FeO.\ SO^3 = 2Au + 2(Fe^2O^3.\ 3SO^3) + Fe^2Cl^3.$$

Der Niederschlag wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt; und nachdem er gut ausgewaschen ist, wird er in einem Thontiegel mit etwas Borax und Salpeter geschmolzen. Statt des schwefelsauren Eisenoxyduls kann auch eine Lösung von Antimonchlorür, Sb^2Cl^3, in freier Chlorwasserstoffsäure angewandt werden; dabei reducirt sich ebenfalls Gold und es entsteht Antimonchlorid.

Das Gold hat eine charakteristische gelbe Farbe; seine Dichtigkeit ist 19,5. Es schmilzt bei starker Weißglühhitze; man schätzt seinen Schmelzpunkt auf 1200° nach dem Luftthermometer. Bei den stärksten Hitzgraden ist es merklich flüchtig; so wird ein Golddraht, durch den man eine starke elektrische Batterie entladet, in Dampf verwandelt; hält man dabei ein Stück weißes Papier dicht unter den Draht, so wird dieses purpurbraun gefärbt, durch sehr fein zertheiltes Gold, was sich niederschlägt. Nimmt man statt des Papiers ein Silberblech, so wird dies vergoldet. Auch zwischen zwei Kohlenspitzen, die als Entlader einer starken Säule dienen, wird ein Goldkorn sehr bedeutend verflüchtigt.

Gold ist das geschmeidigste aller Metalle (§ 295). In sehr dünnen Blättchen ist es durchscheinend mit schön grünem Lichte. Geschmolzenes Gold erstarrt unter günstigen Verhältnissen krystallinisch; gewöhnlich bildet es Würfel, dessen Flächen mit anderen Flächen des regulären Systems combinirt sind. Auch das natürliche gediegene Gold findet sich bisweilen in sehr gut ausgebildeten Krystallen von diesen Formen.

Das gefällte Gold ist ein braunes Pulver, was unter dem Polirstahl leicht Glanz und Farbe des Goldes erhält. Dieser Niederschlag erlangt schon durch Hämmern Zusammenhang; wenn man das Pulver rothglühend hämmert, so erhält man ein ganz zusammenhängendes Metall, ohne es geschmolzen zu haben.

Gold verbindet sich bei keiner Temperatur direct mit Sauerstoff. Von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure wird es nicht angegriffen; mit Königswasser giebt es leicht eine Auflösung von Goldchlorid, Au^2Cl^3. Setzt man der

Salzsäure eine Substanz zu, die aus derselben Chlor entwickeln kann, z. B. Mangansuperoxyd, Chromsäure, u. s. w., so wird das Gold ebenfalls aufgelöst. Chlor und Brom verbinden sich sehr leicht, schon in der Kälte mit Gold; Jod wirkt dagegen nur sehr unbedeutend darauf ein.

Schwefel läßt sich mit Gold bei keiner Temperatur direkt verbinden. Auch Schwefelwasserstoff wird von metallischem Gold nicht zersetzt; aber beim Schmelzen mit alkalischen Polysulfureten wird es stark angegriffen, und es bildet sich ein Schwefelsalz, worin das Schwefelgold Au^2S^3 als ein Sulfid oder als eine Sulfosäure auftritt.

Arsenik verbindet sich mit Gold beim Erhitzen zu einer sehr spröden Verbindung.

Von reinen, kohlensauren und salpetersauren Alkalien wird das Gold beim Schmelzen nicht angegriffen.

Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff.

§ 1147. Man kennt zwei Oxydationsstufen des Goldes:

1. Goldoxydul, Au^2O;
2. Goldsesquioxyd, Au^2O^3.

Mit den Sauerstoffsäuren bildet keines von diesen Oxyden wirkliche Salze.

Goldoxydul, Au^2O, wird durch Kali aus einer verdünnten Auflösung von Goldchlorür, Au^2Cl, als ein dunkel violettes Pulver gefällt, was sich bei 250° in seine Bestandtheile zersetzt. Sauerstoffsäuren wirken nicht darauf. Chlorwasserstoffsäure bildet damit unter Abscheidung von metallischem Gold Goldchlorid, Au^2Cl^3.

Goldsesquioxyd, Au^2O^3, (bisweilen auch Goldsäure genannt, weil es sich mit Basen verbindet) erhält man folgender Maßen: Eine Auflösung von Goldchlorid, Au^2Cl^3, wird mit reiner Magnesia warm digerirt; mit der überschüssigen Magnesia mischt sich dann eine Verbindung von Goldsesquioxyd

mit Magnesia, goldsaure Magnesia; dieser Niederschlag wird mit siedender Salpetersäure behandelt, wodurch die Magnesia gelöst wird, so daß nur Goldsesquioxydhydrat zurückbleibt. Man erhält es auch, wenn eine Auflösung von Goldchlorid, Au^2Cl^3, genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt und dann zum Kochen erhitzt wird. Ein großer Theil des Goldes wird dann als Sesquioxyd gefällt. Das noch in Lösung bleibende scheidet sich ab, wenn man zuerst überschüssiges Kali und dann Essigsäure zusetzt.

Goldsesquioxydhydrat bildet ein gelbbraunes Pulver; bei schwachem Erwärmen verliert es sein Wasser vollständig; bei 250° zerfällt es in Gold und Sauerstoff. Durch Reductionsmittel, wie z. B. durch organische Säuren oder durch siedenden Alkohol wird daraus Metall reducirt. Chlorwasserstoffsäure löst es als Goldchlorid, Au^2Cl^3. Die stärksten Sauerstoffsäuren bilden mit dem Goldoxyde keine festen Verbindungen; sehr leicht und schon in der Kälte wird es von den Lösungen der Alkalien aufgelöst, und durch Verdunstung dieser Lösungen lassen sich krystallisirte goldsaure Alkalien erhalten.

Wenn man eine Lösung des Goldsesquioxydes mit wenig Ammoniak versetzt, so wird eine explosive Verbindung gefällt, die zugleich Goldoxyd, Ammoniak und Chlor enthält. Läßt man diese Substanz mit überschüssigem Ammoniak digeriren, so erhält man ein hellbraunes Pulver, welches noch viel heftiger, als die obige Verbindung explodirt. Dies sogenannte Knallgold ist eine einfache Verbindung von Goldsesquioxyd mit Ammoniak, $Au^2O^3 + 2NH^3 + HO$.

Verbindungen des Goldes mit Schwefel.

§ 1148. Gold und Schwefel lassen sich nicht direkt verbinden; man erhält aber die den beiden Oxyden und den Chlorverbindungen entsprechenden Schwefel-Verbindungen durch Zersetzung des Goldchlorides, Au^2Cl^3, mittelst Schwefelwasserstoff; ist nämlich die Goldlösung kalt, so wird gelbbraunes Goldsulfid,

Au^2S^3, gefällt, was sich in Alkalien leicht auflöst; ist die Goldlösung aber siedend, so fällt Schwefelwasserstoff dunkelbraunes Goldsulfuret, Au^2S, wobei Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure frei werden:

$$2Au^2Cl^3 + 3HS + 3HO = 2Au^2S + 6HCl + SO^3.$$

Verbindungen des Goldes mit Chlor.

§ 1149. Durch Auflösung von Gold in Königswasser erhält man eine goldgelbe Lösung von Goldsesquichlorid, Au^2Cl^3, woraus sich bei langsamem Verdunsten an trockner Luft eine Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoff in gelben Krystallen absetzt. Nach Verdunstung aller freien Säure färbt sich die Masse braun, und es bleibt krystallinisches, zerfließliches Goldsesquichlorid zurück, was sich auch in Alkohol und Aether leicht löst. Das Lösungsvermögen des Aethers ist sogar größer, als das des Wassers; denn wenn man eine wässrige Lösung dieses Chlorides mit Aether schüttelt, so nimmt dieser fast alles Goldchlorid aus der Lösung auf.

Dieses Goldchlorid, Au^2Cl^3, giebt mit sehr vielen Chlormetallen krystallisirte Doppelverbindungen, wenn man die gemengten Lösungen verdunstet. Mit Chlorkalium giebt es die zerfließliche Verbindung: $KCl + Au^2Cl^3 + 5HO$; mit Chlornatrium $NaCl + Au^2Cl^3 + 4HO$; mit Chlorammonium:

$$NH^4Cl + Au^2Cl^3 + 2HO.$$

Auch mit den Chlorüren von Baryum, Calcium, Magnesium, Mangan, Eisen, Zink u. s. w. bildet es Doppelverbindungen.

Das Goldchlorür, Au^2Cl, erhält man in Form eines grünlichen, in Wasser unlöslichen Pulvers, wenn man das Chlorid, Au^2Cl^3, einige Zeit einer Temperatur von etwa 200° aussetzt, wodurch Chlorgas ausgetrieben wird.

Verbindungen des Goldes mit Cyan.

§ 1150. Wird eine concentrirte und heiße Lösung von Goldchlorid so lange mit einer Auflösung von Cyankalium

versetzt, bis sich die Flüssigkeit entfärbt hat, so scheidet sich beim Erkalten die Cyandoppelverbindung $KCy + Au^2Cy^3$ in prismatischen Krystallen aus. Dies Kaliumgoldcyanid ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei mäßigem Erhitzen verliert es die Hälfte seines Cyans, und aus der wässrigen Lösung des Rückstandes krystallisirt Kaliumgoldcyanür: $KCy + Au^2Cy$.

Cassius' Goldpurpur.

§ 1151. Mit dem Namen: Cassius Goldpurpur bezeichnet man eine Verbindung, die Gold, Zinn und Sauerstoff enthält, und in der Glas- und Porzellan-Malerei als Purpurroth und Rosaroth benutzt wird (§ 730). Diese Verbindung wird auf verschiedene Weise dargestellt, und kommt deßhalb von verschiedener Zusammensetzung vor, wodurch die Ungewißheit über ihre Zusammensetzung veranlaßt ist. Gewöhnlich bereitet man ihn durch Fällung einer hinreichend verdünnten Auflösung von Goldchlorid mit einer Mischung von Zinnchlorür mit Zinnchlorid. So lange der Niederschlag schwach ist, ist er schön purpurroth; wenn er aber stark ist, so erscheint er braun.

Von constanter Zusammensetzung erhält man den Purpur nach folgendem Verfahren: 20 Gr. Gold löst man in 100 Gr. Königswasser (aus 20 Gr. Salpetersäure und 80 Gr. Salzsäure); die Lösung wird zur Entfernung aller überschüssigen Säure im Wasserbade zur Trockne verdampft; den Rückstand löst man in 7—8 Deciliter Wasser. In die Flüssigkeit bringt man einige Stückchen Zinn; der so entstehende purpurrothe Niederschlag entspricht der Formel:

$$Au^2O.\ SnO^2 + SnO.\ SnO^2 + 4HO;$$

(dieselbe Zusammensetzung drückt die Formel:

$$2\,Au + 3\,SnO^2 + 4\,HO$$

aus). Beim Erhitzen entwickelt dieser Purpur kein Sauerstoffgas, sondern nur Wasser; der geglühte Rückstand verhält sich dann ganz wie ein Gemenge von metallischem Gold mit Zinn-

säure; vor dem Glühen kann aber kein metallisches Gold darin enthalten sein, denn Quecksilber zieht daraus kein Gold aus.

Man erhält auch einen schönen Purpur, wenn man Goldoxydul mit einer Auflösung von zinnsaurem Kali erhitzt.

Endlich wird auch Goldpurpur dargestellt, indem man 1 Th. Gold, ½ Th. Zinn und 4 — 5 Th. Silber zusammen schmilzt und die Legirung mit Salpetersäure behandelt; das Silber wird aufgelöst, Gold und Zinn nehmen Sauerstoff auf und bilden einen Purpur, der auf Porzellan sehr schöne Farben giebt, deren Nüance sich abändern läßt durch verschiedene Verhältnisse von Gold und Zinn.

Organische Gewebe, wie die Haut, das Leinen u. a. werden von Goldchlorid purpurroth gefärbt, wahrscheinlich von Goldoxydul, denn durch Reiben nehmen die Stellen keinen Metallglanz an; dieser letztere tritt aber rasch ein, sobald man das rothe Stück in einer Flasche voll Wasserstoffgas dem Sonnenlichte aussetzt.

Bestimmung des Goldes, seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1152. Das Gold wird stets in metallischem Zustande gewogen. Wenn man es in Auflösung hat, so wird es durch schwefelsaures Eisenoxydul gefällt, nachdem man die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, um das entstandene Eisensesquioxyd in Lösung zu halten. Es ist aber wichtig, daß die Lösung keine Salpetersäure enthält, wenn die Fällung vollständig erfolgen soll; wäre dieselbe noch vorhanden, so müßte die Lösung vor der Fällung unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampft werden. Das gefällte und abfiltrirte Gold wird gut ausgewaschen, zum Rothglühen erhitzt und gewogen.

§ 1153. Um das Gold von den vorigen Metallen zu trennen, benutzt man seine Unlöslichkeit in Salpetersäure, oder

man löst auch alle Metalle in Königswasser auf, und fällt das Gold entweder durch schwefelsaures Eisenoxydul oder durch Erhitzen mit Oxalsäure, was den Vortheil darbietet, daß man kein neues Metall in die Lösung bringt. Bisweilen fällt man auch das Gold durch Schwefelwasserstoff als Schwefelgold, was nach dem Glühen an der Luft metallisches Gold hinterläßt.

Die Gewinnung des Goldes.

§ 1154. Das Gold kommt in der Natur fast immer gediegen vor; bisweilen fast rein, meistens mit mehr oder weniger Silber verbunden. Man findet es hauptsächlich an dreierlei Lagerstätten:

1. Auf Gängen, und zwar meistens auf Quarzgängen, die auch andere Erze führen, vorzüglich Kupfer-, Blei- und Silbererze nebst Schwefelkies. Diese Gänge liegen gewöhnlich im Urgebirge.

2. In kleinen Adern, welche Gebirgsarten durchziehen, die auf der Grenze von krystallinischen und geschichteten Gesteinen liegen.

3. Im losen Quarzsande, der oft in sehr ausgedehnten Alluvionsmassen auftritt. Dieser Sand stammt von zerstörten krystallinischen Gesteinen ab, wie man sie ähnlich noch jetzt in solchen Gegenden findet. Das bedeutende specifische Gewicht des Goldes ist der mechanische Grund, daß es nicht so weit fortgeschwemmt ist, als der übrige Sand und seine Unauflöslichkeit in den gewöhnlichen Agentien der Natur hat es chemisch geschützt und an jenen Orten erhalten. Die goldführenden Alluvionsmassen liegen meistens in offenen Thäleen, umringt von den Urgebirgen, worin man bisweilen Goldtheilchen eingewachsen im Muttergestein gefunden hat. Die bedeutendsten Lagerstätten von goldführendem Sande sind in Brasilien, in Chili, in Africa, in Sibirien am Ural und Altai, in Mexiko, hauptsächlich in Californien. Das meiste Gold in solchem Sande findet sich in Form von Blättchen und unregelmäßig geformten oder gerun-

deten Körnern, nicht selten von Haselnußgröße; man hat bisweilen Klumpen von mehreren Kilogrammen, ja im Ural eine Masse von 36 Kilogr. gefunden.

In feinen Blättchen findet sich das Gold fast in allem Treibsande von Flüssen, die aus dem Urgebirge kommen oder auf größeren Strecken ihr Bett in demselben haben. In Frankreich kennt man solchen goldführenden Sand im Ariege in den Pyrenäen, im Gardon in den Cevennen, in der Garonne und im Rhein bei Straßburg. Der Goldgehalt ist aber zu unbedeutend, um eine geregelte Ausbeutung zu gestatten, so daß die Einwohner sich höchstens in Ermangelung anderer Arbeit mit der Goldwäsche befassen.

Die Goldblättchen des Flußsandes sind gewöhnlich außerordentlich dünn; oft wägen ihrer 20 noch nicht 1 Milligramm.

In Sibirien wird die Ausbeutung eines Sandes, der nur 0,000001 Gold enthält, als unvortheilhaft betrachtet; der Rheinsand enthält im Mittel nur ⅛ von jener Menge.

Das Gold kommt auch mit Tellur verbunden natürlich im Schrifttellur, Blättertellur und Tellursilber in Siebenbürgen vor. In Brasilien kommt eine Legirung von Gold, Silber und Palladium in kleinen krystallinischen Körnern, als sogenannter Goldstaub vor. Aller Schwefelkies auf Gängen im Urgebirge enthält wenigstens eine sehr geringe Menge Gold; nicht selten ist seine Menge sogar beträchtlich genug, um es daraus mit Vortheil gewinnen zu können.

§ 1155. Wenn das Gold mit andern Metallen zugleich auf den Gängen vorkommt, wie z. B. mit Blei, Kupfer oder Silber, so wird das Erz auf diese andere Metalle bearbeitet, in denen sich das Gold findet. Wenn es ein Bleierz ist, so erhält man Werkblei daraus, aus dem durch die Treibarbeit ein mit Gold legirtes Silber erhalten wird (§ 987). Ist das Erz ein reines Kupfererz, so stellt man daraus entweder Schwarzkupfer dar, was man der Saigerarbeit (§ 1067) unterwirft, oder man erhält Kupfersteine, die dann zur Amalgamation (§ 1136) kommen. Die Scheidung der so erhaltenen

Gemenge von Gold und Silber wird bald näher beschrieben werden.

Oft wird das Erz zuerst der Amalgamation unterworfen, wobei man verfährt, wie bei der Amalgamation des Silbers. Das Gold löst sich im Quecksilber auf, das flüssige Amalgam wird filtrirt, und von dem zurückbleibenden Amalgam wird das Quecksilber abdestillirt. Nach der Amalgamation wird aus dem Erze ein Stein geschmolzen, woraus sich noch etwas Gold gewinnen läßt.

§ 1156. Die Goldwäsche aus dem Sande wird auf die einfachste Weise ausgeführt. Oft geschieht es in hölzernen Mulden, oder auf geneigten Planken, über die man Wasser fließen läßt. Diese Planken haben kleine Querrinnen, in die sich das Gold mit den schwersten Mineralien setzt. Dieser angereicherte Sand wird dann der Amalgamation unterworfen.

Im Ural bringt man den goldführenden Sand in Kasten, deren Boden aus Schwarzblech siebförmig mit Löchern von 2 Centimeter Durchmesser versehen ist. Während ein Wasserstrahl in den Kasten fließt, rührt ein Arbeiter den Sand beständig auf. Die feinsten Theilchen fließen mit dem Wasser durch den Siebboden ab und fallen auf große liegende Heerde, die mit rauhem Zeug bekleidet sind. Der Arbeiter fegt den Sand öfter von unten wieder nach oben. Die Goldblättchen bleiben oben auf dem Heerde mit den schwersten Mineralien zurück. Der Sand wird nach der Bereicherung durch diese erste Wäsche zum zweiten Male mit größerer Sorgfalt auf kleineren Heerden gewaschen. Titaneisen und Magneteisen werden durch einen Magneten ausgezogen und man schmilzt nun die Masse in großen Graphittiegeln. Das meiste Gold sammelt sich am Boden unter der Schlacke, worin sich sowohl noch ungeschmolzene, als auch geschmolzene Goldkörner befinden. Man pocht und wäscht diese Schlacken und der daraus erhaltene reiche Schlich wird in Schachtöfen verschmolzen. Man erhält so goldhaltiges Blei, woraus durch Cupellation das Gold abgeschieden wird.

§ 1157. In Tyrol wird aus Schwefelkies etwas Gold gewonnen, indem man denselben in Mühlen, wie Fig. 580 zeigt,

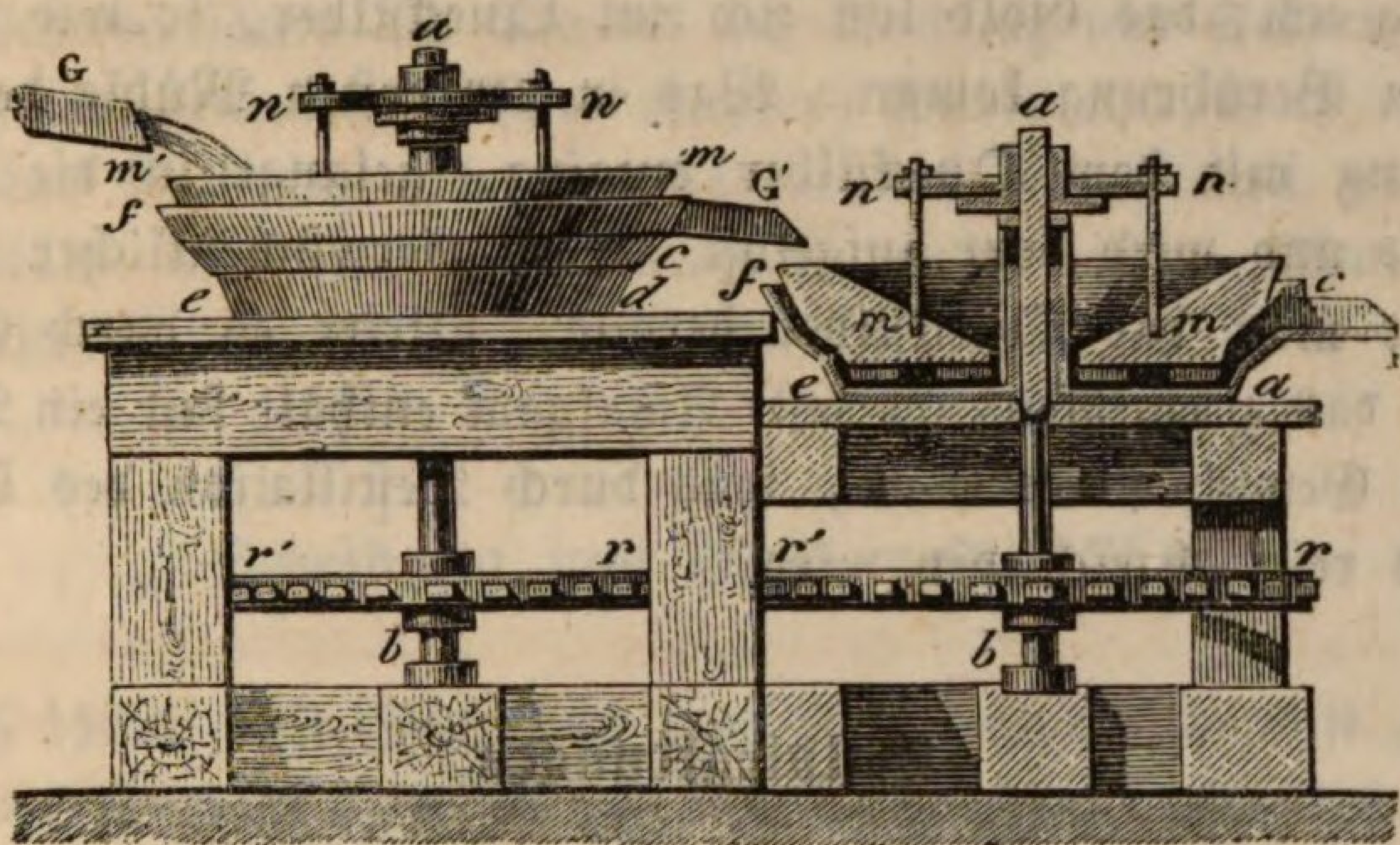


Fig. 580.

der Amalgamation unterwirft. Meistens stehen mehrere solche Mühlen terrassenförmig über einander. In der Figur 580 ist die oberste Mühle von der Seite gesehen, die untere im Durchschnitt dargestellt. Der Schwefelkies wird zu einem unfühlbar feinem Pulver gepocht, dann in Wasser aufgeschlämmt, und so durch die Rinne G in die obere Mühle geleitet, wo sie durch die Abflußrinne G′ in die zweite Mühle geleitet wird. Die gußeiserne Schale cdef ruht auf einem starken hölzernen Tische; durch ein Loch im Boden der Schale hindurch und durch ein darüber stehendes Aufsatzrohr geht die Rotationsachse ab, die durch ein Zahnrad rr′ in Bewegung gesetzt wird und so den hölzernen Rührer mm′ treibt, der mittelst des Rahmens mm′nn′ an die Achse ab befestigt ist; dieser Rührer mm′ schließt sich in seiner äußeren Form ganz der inneren Vertiefung der Schale an; nur muß zwischen beiden ein Abstand von etwa 2 Centim. bleiben; an dem Rührer befinden sich mehrere Eisenblechplättchen, die etwas mehr als 1 Centimeter vorspringen. An seiner Oberfläche ist der Rührer trichterförmig vertieft, und in diese schalenförmige Vertiefung kommt der flüssige Schlamm, der sich in die Mühle eindrängt und von da endlich durch die Abflußrinne G′ abfließt. Auf den Boden der Schale kommen 25 Kil. Quecksilber, was dort eine Schicht von 1 Centimeter Dicke bildet.

Der Rührer macht 15—20 Umdrehungen in der Minute. Die Blechplatten am Boden rühren das Erz und Quecksilber beständig um; das Gold löst sich im Quecksilber, so wie es damit in Berührung kommt. Was in der ersten Mühle der Berührung mit dem Quecksilber entging, gelangt in die zweite Mühle und wird dort aufgelöst. Nach vierwöchentlicher Arbeit nimmt man das Quecksilber heraus, filtrirt es durch Gemsleder, das zurückbleibende feste Amalgam enthält fast ein Drittel seines Gewichtes an Gold, was durch Destillation des Quecksilbers rein abgeschieden wird.

Goldlegirungen.

§ 1158. Das Gold wird wegen seiner Weichheit fast niemals in reinem Zustande verarbeitet, sondern mit etwas Kupfer oder Silber legirt, wodurch es bedeutend an Härte gewinnt. Diese Legirungen sind leichter schmelzbar als reines Gold.

In Frankreich ist der gesetzliche Gehalt der Goldmünzen $^{900}/_{1000}$ und die erlaubte Differenz $\pm\ ^{2}/_{1000}$; für Medaillen ist dieser Gehalt $^{916}/_{1000}$, die erlaubte Abweichung über oder unter diesen Gehalt, wie bei den Münzen $\pm\ ^{2}/_{1000}$. Für Goldarbeiten sind 3 verschiedene Gehalte gesetzlich erlaubt; der gewöhnlichste Gehalt ist $^{750}/_{1000}$; dann $^{840}/_{1000}$ und $^{920}/_{1000}$, die beide selten angewandt werden; der Gehalt darf nicht mehr als $^{3}/_{1000}$ unter die Norm sinken.

Zum Löthen der Goldarbeiten bedient man sich einer Legirung aus 5 Th. Gold mit 1 Th. Kupfer, des sogenannten rothen Goldes; aber auch eine Legirung aus 4 Th. Gold, 1 Th. Kupfer und 1 Th. Silber wird hiezu angewandt.

Um den Goldarbeiten ihre rothe Farbe zu nehmen und die rein goldgelbe zu ertheilen, wird das Kupfer aus der oberflächlichen Schicht ausgezogen. Man erhitzt die Gegenstände zum Dunkelrothglühen und taucht sie nach dem Erkalten in verdünnte Salpetersäure, wodurch das Kupfer aufgelöst wird. Noch dicker wird die oberflächliche reine Goldschicht, wenn man

die Gegenstände etwa ¼ Stunde in einem Brei aus Salpeter, Kochsalz, Alaun und Wasser liegen läßt. Durch die Wirkung der Schwefelsäure des Alauns auf Kochsalz und Salpeter wird Chlor frei gemacht, welches Kupfer, Silber und Gold auflöst; aber das Gold setzt sich von Neuem auf das Metall ab. Die Oberfläche wird mit dem Polirstahl wieder polirt. Man nennt diese Arbeit das Färben des Goldes.

Scheidung von Gold und Silber.

§ 1159. Die Scheidung von Gold und Silber, oft als die Affinirung der edlen Metalle bezeichnet, wird jetzt durch Behandlung der Legirung mit heißer concentrirter Schwefelsäure ausgeführt, welche nur das Silber auflöst. Soll die Scheidung aber genau werden, so darf die Legirung nicht mehr als 20% Gold enthalten; auch darf der Kupfergehalt, wo möglich nicht über 10% betragen, weil das schwefelsaure Kupferoxyd in concentrirter Schwefelsäure nur wenig löslich ist. Man schmilzt die Legirungen in Tiegeln mit der passenden Menge, am liebsten goldhaltigem Silber zusammen, falls der Goldgehalt zu bedeutend wäre. Die geschmolzene Legirung wird durch Eingießen in kaltes Wasser in Granalien verwandelt. Die zu affinirenden Goldmünzen werden nur geröstet. Die Granalien kommen mit ihrem 2½fachen Gewichte von concentrirter Schwefelsäure von 66° am Aräometer in einen geräumigen gußeisernen Kessel. Man arbeitet mit 200—300 Kilogr. Legirung auf einmal. Der Kessel wird von einem Dom mit einem Ableitungsrohr bedeckt. Die Säure wird zum Sieden erhitzt; unter Entwicklung von schwefliger Säure bildet sich schwefelsaures Silberoxyd und Kupferoxyd. Die entweichende schweflige Säure wird oft in Bleikammern geleitet, um sie dort wieder in Schwefelsäure zu verwandeln (§ 139).

In 4 Stunden ist die Auflösung vollständig erfolgt. Man bringt dann in den Kessel eine Portion Schwefelsäure von 58°, die von der Concentration der sauren Mutterlaugen des schwefel-

sauren Kupferoxydes herrührt, deren Abstammung gleich erklärt werden wird. Man läßt noch ¼ Stunde kochen, nimmt dann das Feuer fort und überläßt das Ganze der Ruhe; das Gold sammelt sich am Boden des Kessels. Die klare Flüssigkeit wird noch fast siedend klar abgegossen und in bleierne Kessel gegossen, welche die Mutterlauge von der Krystallisation des gereinigten schwefelsauren Kupferoxydes enthalten. Diese Bleikessel werden durch Dampf geheizt, das anfangs ausgeschiedene schwefelsaure Silberoxyd löst sich bald wieder auf. Läßt man dann die Flüssigkeit etwas ruhen, so setzt sich das Gold vollständig ab. Die klare Flüssigkeit wird mit einem Heber abgezogen und in andere Dampfkessel gebracht, worin durch Kupferblech das Silber in kleinen krystallinischen Körnern gefällt wird. Nach kurzer Zeit ist das Silber so vollständig gefällt, daß die Lösung durch Chlornatrium nicht mehr getrübt wird. Der Silber-Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, und unter einer Presse zu prismatischen compakten Stücken geformt. Nach dem Trocknen wird es geschmolzen. Dieses Silber enthält nur einige Tausendtel an Kupfer.

Das Gold, was von der ersten Einwirkung der Schwefelsäure herstammt, enthält noch etwas Silber; durch neues Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in einem Platinkessel wird ihm dies letzte Silber entzogen. Bisweilen zieht man es aber noch zum dritten Male aus. Der Goldstaub wird gut ausgewaschen und geschmolzen. Der Gehalt dieses Goldes beträgt $^{995}/_{1000}$.

Die saure Lösung des schwefelsauren Kupferoxydes, welche nach der Fällung des Silbers durch Kupfer übrig bleibt, wird in den bleiernen Dampfkesseln verdampft bis sie am Aräometer 40° zeigt. Beim Erkalten setzt sich ein großer Theil des schwefelsauren Kupferoxydes in kleinen Krystallen ab. Die Mutterlauge giebt nach weiterem Verdampfen aufs Neue Krystalle. Die unkrystallisirbare Mutterlauge wird als verdünnte Schwefelsäure benutzt und, nach der Auflösung der Legirung, in den gußeisernen Kessel gegossen. Das erhaltene schwefelsaure Kupferoxyd wird dann noch umkrystallisirt.

Nach diesem Verfahren sind die alten stark güldischen französischen 3- und 6-Frankenstücke und selbst die ältesten 5-Frankenstücke, die 1—2 Tausendtel Gold enthielten, affinirt. Die alten Scheidungsmethoden waren zu kostbar, um eine vortheilhafte Scheidung zu gestatten. Der jetzige billige Preis der Schwefelsäure und das verbesserte Verfahren gestatten noch eine vortheilhafte Affinirung von güldischem Silber, wenn es auch nur ½ Tausendtel Gold enthält.

Wenn eine Legirung nicht mehr als 20—30% Silber und Gold enthält, so wird sie zuerst in Form von Granalien im Flammofen geröstet, wo sich dann ein Theil des Kupfers oxydirt und als Oxyd durch schwache Schwefelsäure ausgezogen werden kann. Nachdem der Feingehalt der Legirung so auf 50—60% gebracht ist, kann zur gewöhnlichen Affinirung geschritten werden.

Vergoldung und Versilberung.

§ 1160. Kupferne und bronzene Gegenstände werden häufig oberflächlich vergoldet. Früher wurde diese Vergoldung mittelst eines Goldamalgams aufgetragen; seit einigen Jahren bedient man sich aber hauptsächlich des galvanischen Verfahrens. Das zur Quecksilber-Vergoldung oder Feuer-Vergoldung dienende Amalgam erhält man auf folgende Weise: Man erhitzt Gold in feinen Blättchen in einem Tiegel zum Dunkelrothglühen und reibt es mit seinem 8fachen Gewichte von Quecksilber zusammen. Wenn das Gold aufgelöst ist, so schüttet man das Amalgam in kaltes Wasser, um zu hindern, daß es bei langsamer Abkühlung krystallisirt. Durch Auspressen scheidet man das überschüssige Quecksilber ab und erhält so einen Amalgamteig, der auf 1 Th. Quecksilber 2 Th. Gold enthält.

Der bronzene Gegenstand, welcher vergoldet werden soll, muß dann auf mehrfache Art vorbereitet werden. Man erhitzt ihn zum Rothglühen und taucht ihn nach dem Erkalten in verdünnte Schwefelsäure, um die äußere Schicht von Oxyd aufzulösen; nach diesem sogenannten Abbrennen taucht man

das Stück oft noch einen Augenblick in concentrirte Salpetersäure, um dasselbe noch vollkommener abzubeizen. Auf die wohl gereinigte und getrocknete Oberfläche wird nun mit der Kratzbürste aus Messingdraht das Amalgam aufgetragen; diese Bürste wird zuerst in das Quickwasser (aus 6,8 Loth Quecksilber, 7,5 Loth Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht und 4,8 Quart Regenwasser erhalten) getaucht und dann auf das Amalgam gedrückt, und das hängengebliebene Amalgam aufgebürstet. Das Stück wird mit Wasser abgespült, auf einem Rost über Kohlenfeuer erhitzt, jedoch unter einem gut ziehenden Rauchfange, um die Quecksilberdämpfe fortzuschaffen, die sonst der Gesundheit höchst nachtheilig sind. Man bürstet es dann mit Weinessig ab und polirt die Stellen, welche Glanz haben sollen, mit Blutstein.

Das Silber wird auf ganz ähnliche Weise vergoldet; es führt den Namen Vermeil.

Das Goldamalgam läßt sich durch ein Silberamalgam ersetzen, und indem man ebenso wie bei der Vergoldung verfährt, läßt sich Kupfer, Bronze und Messing versilbern. Die Skalen der Barometer und ähnlicher Instrumente werden meistens auf die Weise versilbert, daß man einen feuchten Kork in ein inniges Gemenge aus 1 Th. Chlorsilber, 2 Th. kohlensaures Kali, 1 Th. Kochsalz und ⅔ Th. Kreide taucht und die Messingplatte damit abreibt. Kupfer und Zink zersetzen das Chlorsilber und die Metallfläche überzieht sich mit einer sehr dünnen Haut von metallischem Silber.

Die Vergoldung auf nassem Wege oder die kalte Vergoldung.

§ 1161. Dies Verfahren, welches hauptsächlich angewandt wird, um Schmucksachen aus Kupfer zu vergolden, besteht darin, daß das Kupferstück, nachdem es vollständig abgebeizt ist, in eine siedende Lösung von Chlorgold in kohlensaurem Alkali getaucht wird. Diese Lösung erhält man folgender Maßen: Man löst 100 Gr. Blattgold in Königswasser auf,

bestehend aus 250 Gr. Salpetersäure von 36°, 250 Gr. concentr. Salzsäure und 250 Gr. Wasser. Andererseits macht man 20 Liter Wasser in einem bei früheren Arbeiten vergoldeten gußeisernen Kessel heiß und löst darin 3 Kil. doppeltkohlensaures Kali. Wenn sich das Gold im Königswasser vollständig gelöst hat, so gießt man die Lösung in eine Porzellanschale und setzt derselben allmählig 3 Kilogr. doppeltkohlensaures Kali zu, wobei heftiges Aufbrausen stattfindet. Wenn dies vorüber ist, so gießt man den Inhalt der Schale in den gußeisernen Kessel und läßt das Ganze 2 Stunden lang sieden, wobei das verdampfte Wasser stets wieder ersetzt wird. Das Bad ist dann fertig zur Vergoldung.

Die kupfernen Gegenstände müssen, wie bei der Feuervergoldung, abgebrannt und mit Salpetersäure aufgefrischt werden. Kleinere Stücke werden mit einem Messingdrath zusammengepackt und an einem Glashaken aufgehängt. Der Arbeiter hat zur Rechten des Goldbades 1. eine Schale mit der Flüssigkeit zum Auffrischen, nämlich ein Gemisch aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure; 2. zwei Schalen voll Wasser; 3. eine Schale voll Quickwasser, eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul; 4. eine Schale mit Wasser. Zur Linken des Bades hat er 2 oder 3 Schalen mit Wasser stehn. Er taucht die Pakete zuerst in das Auffrischwasser, dann nach einander in die beiden Schalen mit Wasser, darauf in das Quickwasser, dann wieder in die folgende Schale mit Wasser und zuletzt in das Bad zum Vergolden; in diesem bleiben sie etwa ½ Minute; nach Verlauf dieser Zeit haben sie so viel Gold aufgenommen, als sie unter diesen Umständen aufnehmen können. Sie werden dann in den Wasserschalen zur Linken abgespült und in warmen Sägespänen getrocknet.

Die vergoldeten Gegenstände müssen nun gefärbt werden. Hiezu wird ein Gemenge von 6 Th. Salpeter, 2 Th. schwefelsaurem Eisenoxydul, 1 Th. schwefelsaurem Zinkoxyd in wenig siedendem Wasser gelöst. Die vergoldeten Stücke werden in dies Bad getaucht, dann über glühenden Kohlen erhitzt, bis der

29 *

Ueberzug braun geworden ist. Sie werden darauf mit Wasser abgespült, abgewischt und über Feuer getrocknet.

Große Stücke aus Kupfer lassen sich auf dieselbe Weise vergolden; damit sie aber das Bad nicht so sehr abkühlen, so erhitzt man sie vorher in kochendem Wasser. Für bronzene Gegenstände ist dies Verfahren der Vergoldung auf nassem Wege nicht anwendbar. Wenn man die zu vergoldenden Stücke mit Zink- oder Kupferdrath umwickelt, so kann man die Dicke der Vergoldung beliebig verstärken, wie bei der gleich zu beschreibenden galvanischen Vergoldung. In diesem Falle erfolgt der Absatz des metallischen Goldes unter dem Einflusse galvanischer Kräfte, wie bei der eigentlich sogenannten galvanischen Vergoldung.

Galvanische Vergoldung.

§ 1162. Nach dem galvanischen Verfahren der Vergoldung kann man Kupfer, Messing, Bronze, Silber, Platin, Argentan, Eisen, Stahl, Zinn u. s. w. mit einer fest anhängenden und beliebig dicken Schicht von Gold überziehen. Durch Vertauschung der Lösungen kann man auch auf Kupfer und seine Legirungen andere Metalle als Gold, wie z. B. Silber, Platin, Kobalt, Zink u. s. w. niederschlagen. Die Bäder, welche bei diesem galvanischen Verfahren dienen, bestehen aus einer Auflösung des Cyanürs von dem Metall, welches niedergeschlagen werden soll, in einer Lösung von Cyankalium. Dasselbe Bad kann so zu sagen in's Unendliche benutzt werden, wenn man in dasselbe Platten von dem zu fällenden Metalle tauchen läßt und diese mit dem positiven Pole der Säule in Verbindung setzt. So wie sich dann aus dem Bade Metall niederschlägt, wird von den Platten desselben Metalls wieder eben so viel am positiven Pole aufgelöst, so daß das Bad eine constante Stärke hat, wenn die Oberfläche der zu überziehenden Stücke nahe zu dieselbe ist, wie die der eingetauchten Platten. Zur Vergoldung eignet sich folgendes Bad am besten: 100 Th. destillirtes Wasser, 10 Th. Cyankalium und 1 Th. Goldcyanür.

Das Bad kommt in einen großen hölzernen Bottich CC″ (Fig. 581), der innen ausgekittet ist. Durch den Bottich gehen

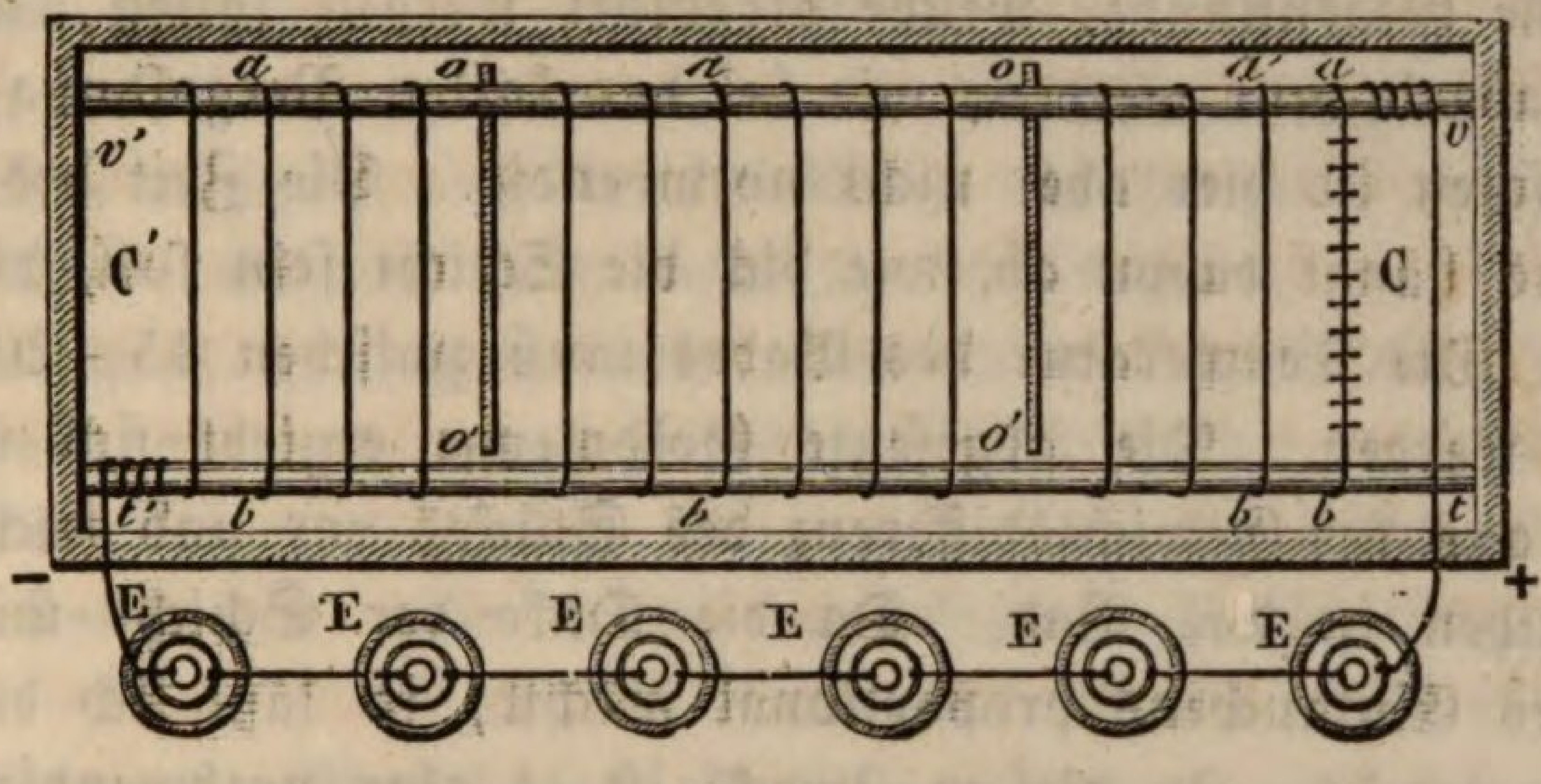


Fig. 581.

zwei vergoldete Metallstäbe tt′, vv′, welche in die Flüssigkeit tauchen; der Stab tt′ steht mit dem negativen Pole und der Stab vv′ mit dem positiven Pole in Verbindung. Zwei große Goldplatten oo′, oder statt deren stark auf galvanischem Wege vergoldete Kupferplatten tauchen in das Bad, sie stehen mit dem Stabe vv′ und also auch mit dem positiven Pole in Verbindung. Auf den beiden Stäben vv′ und tt′ ruhen verschiebbare Stäbchen ab aus vergoldetem Messing; an diesen werden die zu vergoldenden Gegenstände aufgehängt.

Die Säule besteht aus einer mehr oder weniger großen Anzahl von Kupfer-Zink-Elementen, die in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht werden. Jedes Element besteht gewöhnlich aus einem hölzernen Eimer, der innen ausgekittet ist, worin 2 concentrische Cylinder mittelst hölzerner Klötzchen in gehörigem Abstande erhalten werden. Der Zinkcylinder wird vorher, damit er nicht gar zu rasch aufgelöst wird, stark amalgamirt. In die Eimer kommt verdünnte Schwefelsäure von 5° Baumé. Das Zink des einen Elementes wird mit dem Kupfer des nächsten Elementes vermittelst eines dicken Messingdrathes, welcher am oberen Ende der Cylinder befestigt ist, in leitende Verbindung gesetzt. Der frei bleibende Zinkcylinder auf der einen Seite wird mit dem Stabe vv′ in Verbindung gesetzt, so daß dieser den positiven Pol bildet; der Kupfercylinder, welcher auf

der anderen Seite frei bleibt, communicirt mit dem Stabe tt', der so zum negativen Pole der Säule wird.

Die Gegenstände, welche vergoldet werden sollen, müssen zuerst abgebrannt werden, wie bei der kalten Vergoldung; das Auffrischen ist hier aber nicht nothwendig. Die Zeit des Eintauchens hängt davon ab, wie dick die Schicht sein soll, die sich absetzt. Die Temperatur des Bades muß zwischen 15—20° erhalten werden. Die abgesetzte Goldmenge ergiebt sich immer genau aus der Gewichtsdifferenz des Stückes vor und nach dem Eintauchen in das Bad. Da die Dicke der Schicht mit der Zeit des Eintauchens proportional wächst, so läßt sich dieselbe beliebig regeln. Zu diesem Zwecke ist es aber nothwendig, daß die Intensität der Säule constant bleibt; ob dies der Fall ist, erkennt man leicht, wenn man einen der äußeren Dräthe der Säule über eine Magnetnadel führt, und wenn diese eine constante Ablenkung zeigt.

Statt der oben angegebenen Stoffe für das Bad, kann man aber auch verschiedene andere Verbindungen mit gleichem Resultate anwenden. Das Cyankalium läßt sich durch Kaliumeisencyanür, und das Goldcyanid durch Goldoxyd, oder Kaliumgoldchlorid, oder durch Schwefelgold ersetzen. Die Vergoldung von Eisen, Stahl oder Zinn geschieht auf ganz ähnliche Weise, nur muß man das Stück vor der Vergoldung durch Eintauchen in ein Bad aus 1 Th. Kupfercyanür und 10 Th. Cyankalium in 100 Th. Wasser gelöst, mit einer schwachen Kupferschicht überziehen.

Galvanische Versilberung.

§ 1163. Die galvanische Versilberung wird hauptsächlich für Gegenstände aus Argentan angewandt; und man verfertigt auf diese Weise sehr brauchbares und dem Silber ganz täuschend ähnliches Tischgeräth. Die Stärke der Versilberung läßt sich beliebig abändern. Das Silberbad erhält man aus 100 Th. destillirtem Wasser, 10 Th. Cyankalium und 1 Th. Cyansilber. Die Arbeit wird ebenso wie die Vergoldung ausgeführt. Natür-

lich ersetzt man die Goldplatten durch Silberplatten. Die versilberten Stücke sind matt weiß, wenn sie aus dem Bade kommen; sie werden mit dem Polirstahl polirt, darauf in eine Lösung von Borax getaucht und in der Muffel zum Dunkelrothglühen erhitzt; nach dem Erkalten taucht man die Stücke in verdünnte Schwefelsäure und läßt sie trocknen.

Auf ganz analogem Wege kann man Kupfer und Silber platiniren; aber die abgesetzte Platinschicht haftet sehr schlecht, so daß es bisher noch nicht gelungen ist, platinirte Gegenstände darzustellen, die nicht leicht von Salpetersäure angegriffen wären.

Um andere Metalle mit Zink oder Blei zu überziehen, bedient man sich einer Auflösung von Zinkoxyd oder Bleioxyd in Cyankalium.

Galvanoplastik.

§ 1164. Mittelst eines schwachen elektrischen Stroms läßt sich eine zusammenhängende und feste Kupferschicht auf einen gegebenen Gegenstand so niederschlagen, daß man das Kupferstück davon abheben kann, welches dann die erhabenen Stellen jenes Gegenstandes vertieft mit großer Vollkommenheit wiedergiebt. Die so erhaltene Kupferplatte kann als Form dienen, um darauf mittelst eines elektrischen Stroms einen zweiten Absatz von metallischem Kupfer zu erhalten, welcher den ersten Gegenstand völlig treu wiedergiebt. Man benutzt dies Verfahren, um Münzen und Medaillen, ja selbst gestochene Kupferplatten zu vervielfältigen, von denen dann beliebig viele Abdrücke erhalten werden können. Der elektrische Strom wird mittelst ähnlicher schwacher Säulen erregt, wie wir sie bei der galvanischen Vergoldung beschrieben haben. Das Bad besteht aus einer gesättigten schwach sauren Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd; die Form, worauf sich das Kupfer niederschlagen soll, wird mit dem negativen Pole in Verbindung gesetzt. Der positive Pol wird von einer Kupferplatte gebildet, deren Oberfläche der der Form ziemlich gleich kommt; sie wird in geringem Abstande von dieser, parallel zu ihr, befestigt. Um

eine Medaille galvanoplastisch zu vervielfältigen, nimmt man von ihr zuerst eine vertiefte Form, entweder in Gyps (§ 560), oder in leichtflüssigem Metall (§ 316), oder selbst in Stearinsäure. Die Form aus Gyps muß vorher wasserdicht gemacht werden; man taucht sie einige Augenblicke in ein geschmolzenes Gemenge von Stearinsäure mit etwas weißem Wachs; die innere Fläche wird dann gleichförmig mit geschlämmtem Graphit ausgepinselt, um die Oberfläche der Form leitend für den elektrischen Strom zu machen. Sie wird dann an einen schmalen Kupferstreifen befestigt, der sie von außen umgiebt und mit dem negativen Pole der Säule verbindet. Die so in die Kupferlösung gesenkte Form bedeckt sich bald mit einer Kupferlage, die um so dicker wird, je länger man sie in dem Bade läßt; der galvanoplastische Abdruck löst sich von der Form leicht ab, und kann beliebig oft wiederholt werden. Das Kupfer zeigt sich krystallinisch körnig; aber äußerst feinkörnig, wenn der Strom schwach ist. Die geringere Dichtigkeit dieses Kupfers, im Vergleich zu dem geschmolzenen oder gewalzten Kupfer giebt sich am Klange zu erkennen.

Um Münzen galvanoplastisch zu vervielfältigen, bedarf man keiner besonderen Säule, sondern man kann die Vorrichtung so treffen, daß der Strom im Bade selbst erregt wird. Fig. 582 zeigt einen kleinen Apparat, wie er gewöhnlich dazu angewandt wird. Die Glasschale A ist mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gefüllt; um sie stets auf gleicher Concentration zu erhalten, trotz des metallisch ausgefällten Kupfers, legt man auf die Unterlage m noch Krystalle des schwefelsauren Salzes. Ein an beiden Enden offener Glascylinder ruht, vom Halter l, l′, l″, getragen, im Innern des Gefäßes A; unten wird der Cylinder durch eine Blase verschlossen. In den Cylin-

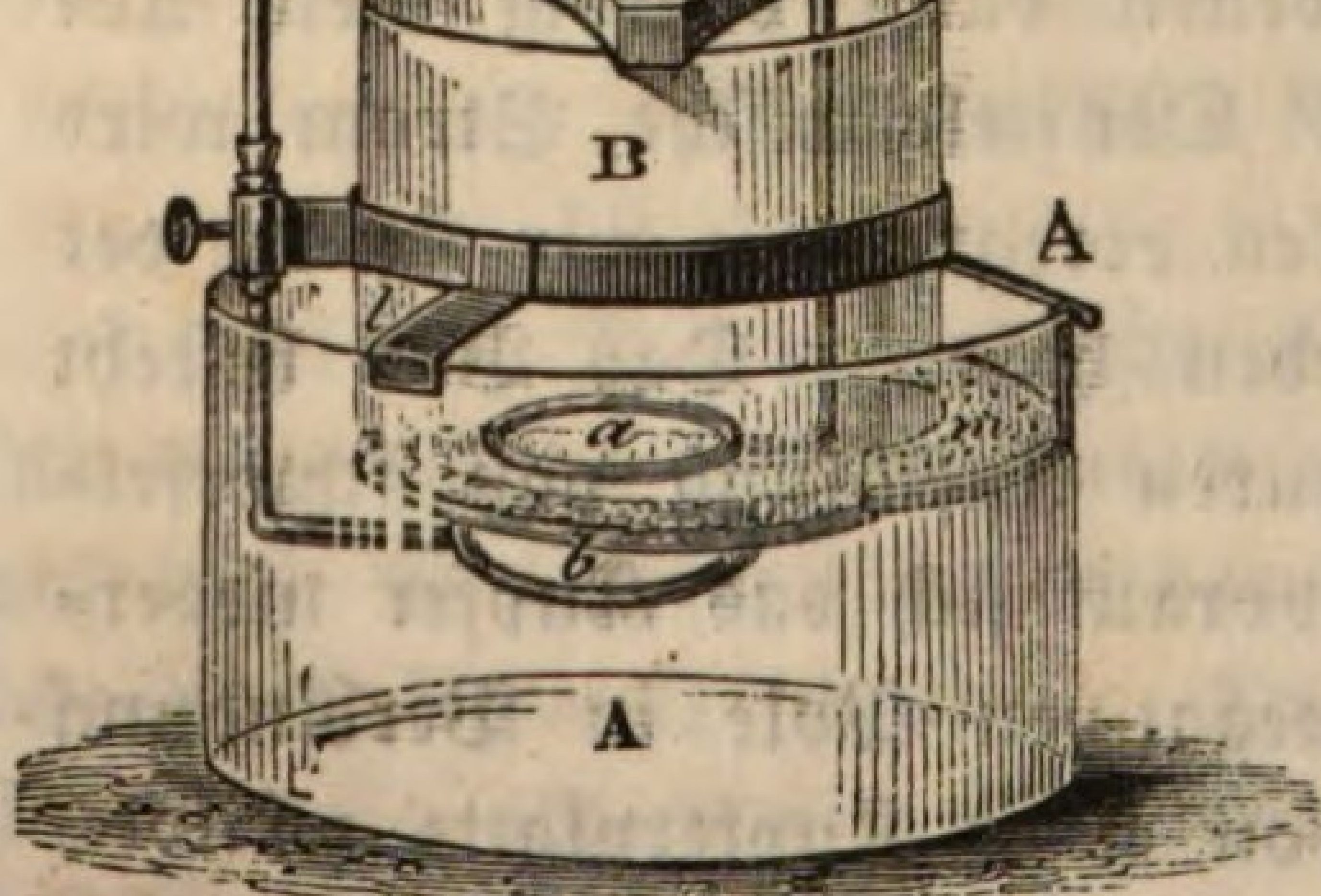


Fig. 582.

der B kommt nun schwache verdünnte Schwefelsäure. Die beiden Metallringe a, b, werden von einem gebogenen Metallstäbchen getragen, und zwar der eine a in der Schwefelsäure, der andere b in der Kupferlösung. Beide Ringe sind also durch die Membran geschieden. Auf den Ring a wird eine amalgamirte Zinkplatte, auf den Ring b die gehörig vorbereitete Form gelegt, auf der man den Niederschlag erhalten will. Die Intensität des elektrischen Stromes beurtheilt man auf die Weise, daß man den oberen Arm i i' der Metallstäbe, die die Ringe a und b tragen, unter einer frei spielenden Magnetnadel herführt, deren Abweichungen mit der Intensität des Stromes in Verhältniß stehen.

Die Analyse und das Probiren von Goldlegirungen.

§ 1165. Die Analyse von Legirungen aus Gold und Kupfer führt man auf die Weise aus, daß man dieselben mit Blei cupellirt; man verfährt dabei ganz, wie bei der Cupellation von Legirungen aus Silber und Kupfer. Wenn die Legirung kein Silber enthält, so giebt das Gewicht des erhaltenen Goldkorns ziemlich genau den Feingehalt an. Aus silberhaltigen Goldlegiruugen erhält man Gold und Silber genau mit einander verbunden im rückständigen Korn. Bei dieser direkten Bestimmung des Goldgehaltes durch Cupellation kann jedoch leicht der Gehalt auf $^{3}/_{1000}$ zu hoch oder auch zu niedrig gefunden werden. Ist die Temperatur der Muffel zu hoch, so wird etwas Gold von der Kapelle absorbirt, wenn aber die Temperatur zu niedrig ist, so hält das Gold etwas Kupfer und Blei zurück. Durch Verflüchtigung erleidet das Gold weniger Verlust, als das Silber.

Um die Goldmenge genau zu bestimmen, welche in einer dreifachen Legirung vorkommt, wird sie zuerst bei mäßiger Hitze cupellirt unter Zusatz einer gewissen Menge von Blei und Silber. Man erhält so eine Legirung von Silber und Gold, aus welcher durch überschüssige Salpetersäure alles Silber ausgezogen wird; genau erfolgt diese Scheidung aber nur bei einem gewissen

Verhältniß zwischen Gold und Silber. Wäre zu wenig Silber da, so würde die Salpetersäure nur eine unvollständige Scheidung bewirken; wenn das Silber in zu großem Ueberschuß vorhanden ist, so lösen sich freilich Silber und Kupfer vollständig auf, das Gold scheidet sich aber so feinpulverförmig ab, daß es schwer hält, dasselbe ohne Verlust zu sammeln. Die Erfahrung hat als den günstigsten Ausgangspunkt für diese Analyse eine Legirung von ¼ Gold mit ¾ Silber ergeben. Aus einer solchen Legirung bleibt das Gold nach der Behandlung mit Salpetersäure nicht nur silberfrei, sondern auch im zusammenhängenden Zustande zurück, wenn man mit der gehörigen Sorgfalt arbeitet. Man nennt diese Scheidungsmethode die Scheidung in die Quart oder die Quartation.

Die Größe des Bleizusatzes bei der Cupellirung einer Legirung hängt von ihrem Feingehalte ab. Diese Verhältnisse sind in folgender Tabelle angegeben:

Der Goldgehalt in der Kupferlegirung:	Der erforderliche Bleizusatz, um bei der Cupellation alles Kupfer fortzuschaffen:
1000 Tausendtel	1 Theil
900	10 "
800	16 "
700	22 "
600	24 "
500	26 "
400	34 "
300	34 "
200	34 "
100	34 "

Hat man den Feingehalt einer Goldmünze zu bestimmen, deren gesetzlicher Gehalt $^{900}/_{1000}$ ist, so nimmt man gewöhnlich 0,500 Gr. der Legirung, worin 0,450 Gr. Gold enthalten sein sollte; man setzt zur Quartation 1,350 Silber und 5 Gr. Blei hinzu. Wenn man den Feingehalt einer zu probirenden Legirung auch nicht annähernd kennt, so müßte man den Gehalt zuerst annäherungs-

weise durch den Strich auf dem Probirstein bestimmen, was wir gleich näher beschreiben werden.

In die geheizte Kapelle kommt zuerst das Blei, und wenn dieses gut geschmolzen ist, setzt man die in ein wenig Papier gewickelte Legirung von Gold und Silber zu. Man läßt die Cupellation wie gewöhnlich gehn; wegen des Spratzens braucht man hier nicht besorgt zu sein, weil goldhaltiges Silber nicht spratzt. Nach dem Blicken zieht man die Kapelle sogleich aus der Muffel, um den Verlusten durch Verdampfen vorzubeugen. Nach dem Erkalten wird das Korn mit dem Hammer auf einem Ambos abgeplattet; man glüht es noch einmal aus und walzt es zwischen Cylindern zum dünnen Bleche aus. Das so erhaltene zarte Blättchen wird zu einer Spirale aufgerollt. Das Röllchen kommt dann in den Probirkolben (Fig. 583), worin man es mit 30 Gr. Salpetersäure zu 22° B. 20 Minuten lang


Fig. 583.

sieden läßt. Man gießt die helle Lösung ab und setzt mit 30 Gr. Salpetersäure von 32° B. das Kochen noch 10 Minuten fort; nach dem Abgießen der klaren Lösung wird das rückständige Goldröllchen mehrmals abgewaschen; endlich füllt man das Kölbchen völlig mit Wasser, hält die Oeffnung verschlossen, kehrt es um, und läßt das zusammenhängende Goldröllchen in einen kleinen Schmelztiegel fallen; nach dem Abgießen des Wassers wird der Tiegel in der Muffel zum Rothglühen erhitzt. Man behandelt die Legirung nicht gleich mit starker Säure, um zu vermeiden, daß sich das Gold zertheilt; bei gehöriger Vorsicht und Sorgfalt bleibt das Gold als eine schlammige, braune, sehr zerreibliche Masse zurück, deren Volum noch ziemlich demjenigen der anfänglichen Legirung gleich ist; aber beim Erhitzen im Tiegel zieht sich dieser Goldschwamm stark zusammen zu einer festeren Masse von der Farbe und dem Glanze des geschmeidigen Goldes. Nach diesem Glühen wird das Röllchen gewogen. Man findet auf diese Weise den Feingehalt bis auf 1/1000 sehr genau.

Direkte Controllproben mit Legirungen, die aus gewogenen Mengen der reinen Metalle erhalten waren, haben gezeigt, daß

bei sorgfältiger Arbeit, nach dem oben beschriebenen Verfahren, nur folgende Fehler auftreten:

Wahrer Feingehalt:	Gefundener Feingehalt:	Differenz:
900	900,25	+0,25
800	800,50	+0,50
700	700,00	0,00
600	600,00	0,00
500	499,50	—0,50
400	399,50	—0,50
300	299,50	—0,50
200	199,50	—0,50
100	99,50	—0,50

Das Probiren durch den Strich.

§ 1166. Das so eben beschriebene Probir-Verfahren ist bei kleinen feinen Goldarbeiten nicht anwendbar, weil man solche Stücke ganz zerstören müßte, wenn man sie auf jene Weise probiren wollte. Diese kleineren Schmucksachen aus Gold müssen auf eine Weise probirt werden, die sie nicht beschädigt und doch eine Genauigkeit von $1/_{00}$ gestattet. Es besteht im Wesentlichen darin, daß man mit dem Golde einen Strich macht auf einen sehr harten schwarzen Stein. Der Probirer schätzt dann den Feingehalt der Legirung nach der Farbe der Striche und nach deren Verhalten gegen Salpetersäure, die mit wenig Chlorwasserstoffsäure versetzt ist. Jener schwarze Stein, der Probirstein, ist meistens ein durch etwas Bitumen schwarz gefärbter Quarz, der früher aus Lydien zu uns kam, aber auch in Böhmen, Sachsen und Schlesien als Rollkiesel in Geschieben vorkommt. Die wesentlichen Anforderungen für einen guten Probierstein sind: eine intensiv schwarze Farbe, um die von Säuren nicht veränderten Goldtheilchen des Striches leicht unterscheiden zu können, dann eine genügende Härte und gelinde Rauhigkeit, um das Gold hinreichend anzugreifen.

Der Probirer bedient sich einer Reihe sogenannter Probirnadeln, die aus Legirungen von Kupfer und Gold nach genau bekannten Verhältnissen verfertigt sind. Mit dem Striche dieser

Probirnadeln von verschiedenem Feingehalt wird der Strich der Probe verglichen, sowohl vor als auch nach der Behandlung mit Säure.

Die zu diesen Proben dienende Säure hat eine Dichtigkeit von 1,34, und man versetzt sie mit 2% Chlorwasserstoffsäure. Die ersten Striche, welche ein Objekt auf dem Probierstein giebt, dürfen nicht zur Beurtheilung dienen, erst die letzten Striche, nachdem man mehrere gemacht hat, können gebraucht werden; die ersten Striche würden stets einen zu hohen Gehalt ergeben, weil sie von der Oberflächenschicht abstammen, worin der Goldgehalt durch das sogenannte Färben auf das Maximum gebracht worden ist. Unmittelbar neben den letzten Probirstrich, macht man nun Striche mit derjenigen Probirnadel, deren Gehalt man der Probe am nächsten glaubt. Nachdem man die Striche verglichen hat, fährt man über beide mit einem Glasstäbchen, welches in die Säure getaucht ist, und prüft dann die Farbe, welche die Säure auf jedem Striche annimmt und die Art, wie die Striche angegriffen werden.

Platin.

Aequivalent: Pt = 1232,0.

§ 1167. Das Platin wurde erst gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts in Europa eingeführt; während es in Amerika schon lange bekannt war unter dem Namen platiña, was im Spanischen geringes Silber bedeutet (la plata, das Silber); da man aber nicht verstand es zu bearbeiten, so blieb es ohne Anwendung. Das verarbeitete Platin des Handels ist fast rein, es enthält gewöhnlich nur ein wenig Iridium, wodurch seine Härte erhöht, aber seine Geschmeidigkeit vermindert wird. Um reines Platin zu erhalten, löst man das käufliche in Königswasser auf. Nachdem die meiste freie Säure durch gelindes Abdampfen entfernt ist, wird die filtrirte Lösung mit Chlorkalium versetzt; der entstehende gelbe krystallinische Niederschlag ist eine Verbindung von Chlorkalium mit Platinchlorid, die in Wasser nur wenig löslich ist; auch das etwa anwesende Iridium

geht als Chlorkalium-Iridiumchlorid in diesen Niederschlag über, und färbt ihn dann mehr oder weniger bräunlichroth. Der Niederschlag wird mit kohlensaurem Kali gemengt und in einem Schmelztiegel zum Rothglühen erhitzt. Es entsteht Chlorkalium und metallisches Platin, während sich Sauerstoff und Kohlensäure entwickeln. Das Iridiumchlorid wird zwar in diesem Falle auch zersetzt, aber es bleibt als Oxyd zurück. Man wäscht das Chlorkalium mit heißem Wasser leicht fort; aus dem Rückstande wird durch schwaches Königswasser das Platin ausgezogen und das Iridium bleibt als Oxyd zurück. Die Platinlösung wird nach dem Abdampfen der überschüssigen Säure mit einer Auflösung von Salmiak gefällt; es entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag von Chlorammonium-Platinchlorid, $NH^4Cl + PtCl^2$, der gut ausgewaschen und zum Rothglühen erhitzt wird; das Platin bleibt dann rein als sogenannter Platinschwamm zurück. Um daraus geschmeidiges Platin zu erhalten, verfährt man folgendermaßen: der Schwamm kommt in den Messingcylinder g f h e (Fig. 584), der unten in eine Stahlschale a b c d paßt. Ein Stahlstempel i k paßt in den Cylinder; wenn der Cylinder halb mit Platinschwamm gefüllt ist, setzt man den Stempel ein, und hämmert den Stempel anfangs schwach, allmählig stärker hinein. Der Platinschwamm reducirt sich auf ein viel kleineres Volum, und bald zieht man denselben in Form einer ziemlich dichten Scheibe aus dem Cylinder. Man erhitzt diese Scheibe in einer Muffel zum Weißglühen und hämmert sie auf einem Ambos. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Arbeit erhält man ein vollkommen geschmeidiges Platinblech, was sich unter einer kleinen Walze gut ausplatten läßt.

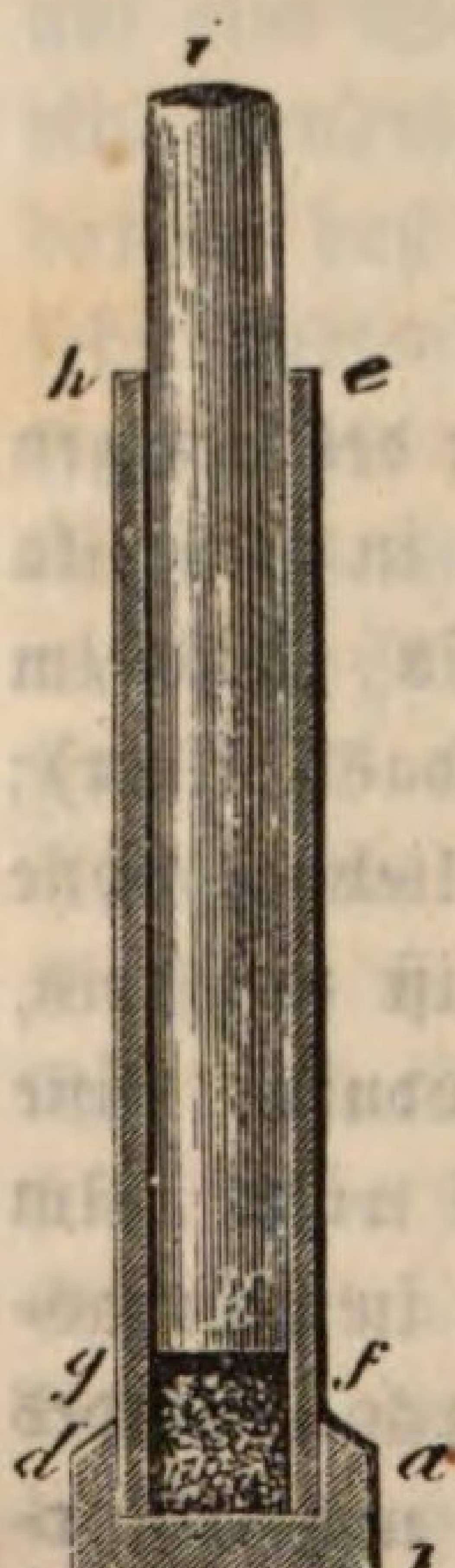


Fig. 584.

§ 1168. Das Platin wiedersteht ohne zu schmelzen dem heftigsten Feuer, was man in irgend einem Ofen hervorbringen kann; aber vor dem Knallgasgebläse schmilzt es; ebenso zwischen zwei Kohlenspitzen, welche als Entlader einer kräftigen Säule dienen; man

kann auf diese Weise in wenigen Augenblicken Platinmassen schmelzen, die mehrere Gramme wiegen. Das Platin läßt sich bei Weißglühhitze für sich allein schmieden und schweißen. Seine Farbe ist grauweiß; es nimmt einen bedeutenden Glanz an. Im ganz reinen Zustande ist es sehr geschmeidig; aber schon eine sehr geringe Beimengung eines fremden Körpers genügt, um im Platin diese Eigenschaft wesentlich zu vermindern. Auch seine Zähigkeit ist sehr bedeutend; ja, die des reinen Platins ist fast der des Eisens gleich; das Platin des Handels, welches stets etwas Iridium enthält, besitzt eine viel geringere Zähigkeit, denn ein gewöhnlicher Platindraht von 2 Millimeter reißt oft bei einer Belastung von 125 Kilogramm. Die Dichtigkeit des gehämmerten oder gewalzten Platins beträgt 21,5.

Das Platin oxydirt sich bei keiner Temperatur. Nur wenige Säuren wirken darauf ein, Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure gar nicht; wenn das Platin die gehörige Menge Silber enthält, so wird es von Salpetersäure aufgelöst, das eigentliche Lösungsmittel für Platin ist Königswasser.

Durch Schmelzen mit Kali, Natron und vorzüglich mit Lithion, bei Rothglühhitze wird das Platin stark angegriffen; von kohlensauren Alkalien wird es dagegen nicht verändert. Noch heftiger als von reinem Kali wird das Platin von einem Gemenge von salpetersaurem und reinem Kali angegriffen. Gewalztes Platin wird von Schwefel, Phosphor und Arsenik erst nach langem Schmelzen angegriffen; das schwammige Platin verbindet sich dagegen leicht mit diesen Metalloiden zu schmelzbaren und sehr spröden Verbindungen. Eine Mischung von Kohle und Kieselsäure greift beim Glühen das Platin ebenfalls an: und das ist am häufigsten der Grund des Verderbens der oft im Kohlenfeuer geglühten Platintiegel. Die Oberfläche der Tiegel wird dadurch runzlig und das Metall spröde. Um die Tiegel gut zu erhalten, vermeidet man es, sie direkt in Berührung mit Kohlen zu erhitzen; man stellt sie lieber in einen Thontiegel, auf dessen Boden man etwas gebrannten Kalk oder etwas Magnesia legt.

§ 1169. Man kann das Platin auch als einen fein zertheilten Niederschlag erhalten, welcher Platinschwarz ge-

nannt wird. Das Platin in dieser Form besitzt merkwürdige Eigenschaften, bei denen wir etwas verweilen müssen. Man erhält Platinschwarz durch Reduction des Platins aus seinen Lösungen mittelst leicht verbrennlicher organischer Substanzen. Gewöhnlich läßt man eine Lösung von Platinchlorid mit kohlensaurem Natron und Zucker sieden; dabei bildet sich Chlornatrium und ein Theil des Zuckers zerfällt in Wasser und Kohlensäure. Man muß den Kolben mit der Lösung fleißig umschütteln, weil sich sonst das reducirte Platin sehr fest an die Glaswand ansetzt. Der Niederschlag wird filtrirt, gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet.

Man stellt das Platinschwarz auch auf die Weise dar, daß man Platinchlorür, PtCl, in einer concentrirten Lösung von Kali löst, und die kochende Lösung mit Alkohol in kleinen Portionen versetzt. Es entsteht ein sehr heftiges Aufbrausen durch die gebildete und entweichende Kohlensäure, und das metallische Platin fällt nieder. Bisweilen bereitet man das Platinschwarz auch durch Zersetzung des schwefelsauren Platinoxydes mit Alkohol.

Das metallische und sehr fein zertheilte Platin besitzt in ausgezeichnetem Grade das Vermögen die Gase zu verdichten. So absorbirt z. B. Platinschwarz in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas sein mehr als hundertfaches Volum von Sauerstoffgas und vermag dann ausgezeichnete Verbrennungserscheinungen hervorzubringen. Läßt man z. B. einen Tropfen absoluten Weingeist auf Platinschwarz fallen, das sich mit Sauerstoffgas beladen hat, so tritt Entzündung ein und die ganze Masse wird glühend. Wenn man eine Schale mit Platinschwarz unter eine mit Luft gefüllte Glocke stellt, deren Wände mit Weingeist benetzt sind, so werden die Dämpfe des Alkohols langsam verbrannt und in Essigsäure verwandelt. Am kräftigsten zeigt das durch Reduction des schwefelsauren Platinoxydes mit Alkohol erhaltene Platinschwarz diese Wirkung, welche sich auf folgende Weise messen läßt: Man läßt etwas wässrige Ameisensäure (eine organische Säure, die sich durch Oxydation sehr leicht in Wasser und Kohlensäure zersetzt) in einen getheilten und mit Quecksilber gefüllten Cylinder emporsteigen. Unter diese Glocke bringt man

ein bestimmtes Gewicht Platinschwarz, was in feines Fließpapier eingewickelt ist. Die Entwickelung von Kohlensäure beginnt sogleich und ist nach wenigen Minuten vollendet. Aus dem entwickelten Gasvolum ergiebt sich direkt das Volum des vom Platin absorbirt gewesenen Sauerstoffs.

Diese Eigenschaft des Platinschwarz zeigt auch, obgleich in minderem Grade, der Platinschwamm und selbst das Platinblech. So haben wir gesehen (§ 74), daß ein Platinschwamm, wenn wir ihn in eine mit Knallglas gefüllte Glocke bringen, die Explosion des Gases sogleich bewirkt. Auch wenn man einen Strahl von Wasserstoffgas an der Luft auf Platinschwamm strömen läßt, so entzündet sich das Wasserstoffgas. Man hat diese Eigenschaft benutzt zur Einrichtung der bekannten Platina-Feuerzeuge.

Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt das Platinblech diese Eigenschaft nicht, aber wohl, wenn es auf etwa 200° erhitzt ist. Wenn man über den Docht einer Weingeistlampe einen spiralförmigen Platindraht (Fig. 585) befestigt, dann die Lampe anzündet, und sobald der Platindraht zum Rothglühen erhitzt ist, die Flamme ausbläst (ohne gegen den Draht zu blasen, der dadurch zu stark abgekühlt werden würde), so bleibt die Platinspirale immer fort glühend. Der Dampf des vom Docht verdunstenden Weingeistes verbrennt hier in Berührung mit dem Platin, und entwickelt dabei hinlängliche Wärme um das Platin glühend zu erhalten. Noch besser gelingt dieser Versuch mit der sogenannten: Davy'schen Lampe ohne Flamme, wenn man dem Weingeist etwas Aether zusetzt. Ebenso hält sich eine Spirale von Platindraht glühend, wenn sie zuerst zum Rothglühen erhitzt wird, und mit einem Pappdeckel, woran sie befestigt ist, auf ein Glas (Fig. 586) gedeckt wird, worin ein wenig Aether enthalten ist. Die Alkohol und Aether-Dämpfe werden in diesem Falle nur unvollständig verbrannt, es bilden sich dabei flüchtige Substanzen von saurem und erstickendem Geruche, die wir später betrachten werden.

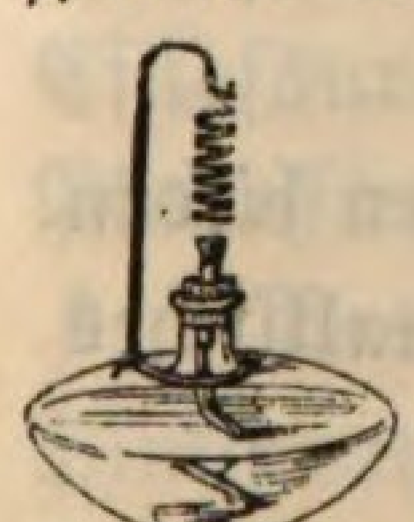

Fig. 585.


Fig. 586.

Wird Platinschwamm in ein Gemenge von

Stickoxydgas, Ammoniak und Sauerstoffgas gebracht, so entsteht wasserhaltige Salpetersäure. Aus einem Gasgemenge von Stickoxyd und Wasserstoffgas bildet sich, sobald es mit Platinschwamm in Berührung kommt, Ammoniak. Zum Gelingen dieses Versuches leitet man am besten das Gas über den Platinschwamm, der in einem Glasrohr auf 150—200° erhitzt ist.

Der Platinschwamm verliert nach einiger Zeit diese Eigenschaft; um sie ihm wieder zu ertheilen, braucht man ihn nur etwas mit Salpetersäure und darauf zum Dunkelrothglühen zu erhitzen. Das Platinschwarz verliert seine Wirksamkeit ebenfalls mit der Zeit; man erhitzt es dann mit Salpetersäure, wäscht es aus und trocknet es bei gelinder Wärme.

Verbindungen des Platins mit Sauerstoff.

§ 1170. Das Platin kann sich mit Sauerstoff direkt nur unter Mitwirkung der ätzenden Alkalien verbinden, wenn es damit bei Rothglühhitze geschmolzen wird: Man kennt zwei Oxydationsstufen des Platins:

Platinoxydul, PtO,
Platinoxyd, PtO^2.

Beide Oxyde sind schwache Basen; mit den starken Säuren bilden beide Salze, die sich bei starkem Erhitzen zersetzen und metallisches Platin zurücklassen.

Das Platinoxydul, PtO, erhält man durch Zersetzung des Platinchlorürs, $PtCl$, mittelst einer Auflösung von Aetzkali. Es bleibt ein schwarzes Pulver zurück, welches Platinoxydulhydrat ist. In einer concentrirten Lösung von reinem Kali löst es sich mit brauner Farbe. Beim Erhitzen verliert es zuerst sein Wasser, hernach seinen Sauerstoff. Die Auflösungen des Oxydulhydrates in Säuren sind dunkelbraun und werden durch Chlorammonium nicht gefällt.

Das Platinoxyd, PtO^2, wird auf die Weise dargestellt, daß man salpetersaures Platinoxyd mit halb soviel Kali versetzt, als zur vollständigen Zersetzung dieses Salzes nöthig wäre; der

voluminöse braune Niederschlag ist Platinoxydhydrat, $PtO^2 + 2HO$. Bei Zusatz von mehr Kali würde der Niederschlag kalihaltig werden. Eine leichtere Darstellungsweise ist folgende: eine Lösung von Platinchlorid, $PtCl^2$, wird mit Aetzkali in großem Ueberschuß versetzt; das anfangs gefällte gelbe Doppelsalz, Chlorkalium-Platinchlorid löst sich beim Erwärmen in überschüssigem Kali wieder auf. Die Lösung enthält nun das Platinoxyd, PtO^2, mit Kali verbunden, als platinsaures Kali. Uebersättigt man die Flüssigkeit mit Essigsäure, so fällt Platinoxydhydrat nieder. Schon bei mäßiger Wärme verliert dieses sein Wasser und hinterläßt schwarzes Platinoxyd, PtO^2. Bei weiterem Erhitzen giebt es allen Sauerstoff ab. Als Hydrat löst es sich in Säuren mit orangegelber Farbe; nach dem Glühen ist es unlöslich. Auch in starker Aetzkali-Lösung wird das Hydrat sehr leicht aufgelöst und beim Verdunsten einer solchen Auflösung krystallisirt platinsaures Kali.

In unauflöslichem Zustande erhält man platinsaures Kali oder Platinoxyd-Kali, wenn man Chlorkalium-Platinchlorid mit concentrirter Kalilauge zur Trockne verdampft und bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Auswaschen mit Wasser bleibt das platinsaure Kali als eine braune Masse zurück, aus der Essigsäure das Kali auflöst und Platinoxydhydrat (oder die Platinsäure), $PtO^2 + 2HO$, abscheidet.

Ammoniak giebt mit einer Auflösung von schwefelsaurem Platinoxyd einen braunen Niederschlag, der ein basisches Doppelsalz ist. Läßt man denselben einige Zeit mit Aetznatron digeriren, so erhält man eine Verbindung, die bei 120° sehr heftig verpufft. Sie wird als eine Verbindung von Platinbioxyd mit Ammoniak betrachtet. Durch Stoß explodirt sie nicht.

Platinoxydulsalze.

§ 1171. Diese Salze bieten nur wenig Interesse dar und sind bisher sehr wenig studirt. Ihre braunen Lösungen krystallisiren nicht; die verdünnten Lösungen werden von Kali nicht gefällt. Kohlensaure Alkalien geben einen braunen Niederschlag, der

aber in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Schwefelwasserstoff und Ammonsulfhydrat geben darin schwarze Niederschläge.

Das oxalsaure Platinoxydul ist das einzige Platinoxydulsalz, was bisher krystallisirt erhalten ist. Zu seiner Darstellung wird Platinbioxydhydrat mit aufgelöster Oxalsäure erhitzt; das Bioxyd wird zu Oxydul reducirt, welches sich in der überschüssigen Oxalsäure unter Entwickelung von Kohlensäure auflöst. Aus der verdunsteten Lösung schießt das oxalsaure Platinoxydul in kleinen kupferrothen Nadeln an.

Platinoxydsalze.

§ 1172. Die Platinoxydsalze sind orangegelb; Kali giebt damit einen braunen Niederschlag, der sich im überschüssigen Kali wieder auflöst. Schwefelwasserstoff und Ammonsulfhydrat geben schwarze Niederschläge, die sich in großem Ueberschuß des Ammonsulfhydrates wieder auflösen. Alle diese Salze zersetzen sich in der Hitze und hinterlassen metallisches Platin. Eisen und Zink fällen daraus Platin als ein schwarzes Pulver. Chlorkalium und Chlorammonium geben damit krystallinische gelbe Niederschläge, $KCl + PtCl^2$, $NH^4Cl + PtCl^2$. In Wasser sind diese beiden Verbindungen sehr schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich. Das Ammoniumplatinchlorid, $NH^4Cl + PtCl^2$, hinterläßt beim Glühen metallisches Platin.

Das Platinchlorid ist die gewöhnlich gebrauchte Platinlösung. Kali und Ammoniak sowie ihre Salze geben mit Platinchlorid jene beiden Doppelchloride; Natron und dessen Salze fällen das Platinchlorid nicht.

Schwefelsaures Platinoxyd.

§ 1173. Die bequemste Darstellungsweise des schwefelsauren Platinoxydes ist, daß man Schwefelplatin, was durch Schwefelwasserstoff aus Platinchlorid gefällt ist, mit rauchender Salpetersäure behandelt, und mit etwas Schwefelsäure zur Trockne ver-

dampft, um alle rückständige Salpetersäure auszutreiben. Es bleibt eine dunkelbraune Masse zurück, die sich in Wasser mit brauner Farbe löst.

Salpetersaures Platinoxyd.

§ 1174. Das salpetersaure Platinoxyd erhält man durch vorsichtiges genaues Ausfällen einer Platinchlorid-Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Nach dem Abfiltriren des Chlorsilbers wird die Lösung verdampft, sie läßt sich aber nur schwierig krystallisiren. Man kann dies Salz auch durch Auflösen von Platinoxydhydrat in Salpetersäure erhalten.

Verbindungen des Platins mit Schwefel.

§ 1175. Wenn Platin in sehr fein zertheiltem Zustande in Schwefeldampf zum Rothglühen erhitzt wird, so verbindet es sich direkt mit dem Schwefel. Ein reineres Produkt erhält man durch Erhitzen von gleichen Theilen Chlorammonium-Platinchlorid und Schwefel, bis aller Salmiak und aller überschüssige Schwefel verdampft ist. Das so erhaltene Schwefelplatin, PtS, entspricht dem Oxydul, PtO; es bildet eine graue sehr spröde Masse.

Das dem Bioxyde entsprechende Platinsulfid, PtS^2, kann nur auf nassem Wege dargestellt werden; am besten leitet man Schwefelwasserstoff durch eine Auflösung von Chlornatrium-Platinchlorid. Das Sulfid, PtS^2, ist eine Sulfosäure und verbindet sich mit alkalischen Schwefelmetallen.

Verbindungen des Platins mit Chlor.

§ 1176. Man kennt die den Oxyden entsprechenden Verbindungen.

Platinchlorür, $PtCl$, entsteht, wenn getrocknetes Platinchlorid, $PtCl^2$, im Oelbade langsam bis auf 200° erhitzt und

so lange in dieser Temperatur erhalten wird, als sich noch Chlor entwickelt. Nachdem das Chlorid die Hälfte seines Chlors verloren hat, bleibt das Platinchlorür als ein dunkelgrünes Pulver zurück. Auch wenn man einen Strom von schwefliger Säure durch Platinchlorid leitet, wird grünlich graues Platinchlorür gefällt; hiebei darf aber keine überschüssige Säure zugegen sein, da sich so schon freie Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure durch die Zersetzung bilden. Platinchlorür ist in Wasser unlöslich, aber in Chlorwasserstoffsäure löslich. In der salzsauren Lösung desselben bringen Chlorkalium und Chlorammonium keinen Niederschlag hervor; wird die Lösung aber eingedampft, so bilden sich schöne Krystalle der Doppelchlorüre $KCl + PtCl$ oder $NH^4Cl + PtCl$.

Platinchlorid erhält man durch Auflösen von Platin in Königswasser, Verdampfen der freien Säure bei mäßiger Wärme und Auflösen des Rückstandes in Wasser. Diese Lösung ist bräunlich gelb; sie ist dunkler gefärbt, wenn sie Platinchlorür enthält. Das Platinchlorid bleibt nach dem Verdampfen der wässrigen Lösung als eine unkrystallinische braune zerfließliche Masse zurück. In Alkohol ist es leicht löslich. Es bildet mit vielen Chlormetallen Doppelverbindungen, von denen die mit Chlorammonium und die mit Chlorkalium, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und ihrer Unlöslichkeit in Alkohol in der analytischen Chemie wichtig geworden sind. Wir haben diese Verbindungen schon bei der Bestimmung des Kali's (§ 527) erwähnt. Wenn man diese Doppelchlorüre in heißem Wasser löst und die Lösung freiwillig verdampfen läßt, so erhält man diese Verbindung in orange-gelben scharf ausgebildeten regulären Oktaedern, $KCl + PtCl^2$ oder $NH^4Cl + PtCl^2$. Chlornatrium bildet eine ähnliche Doppelverbindung, aber sie ist in Wasser, selbst in Alkohol leicht löslich; aus der wässrigen Lösung erhält man sie nach dem Verdampfen in schönen gelben Krystallen, $NaCl + PtCl^2 + 6HO$.

Wenn man ein inniges Gemenge eines solchen alkalischen Doppelchlorürs mit seinem 2—3fachen Gewichte des alkalischen Chlorürs in einem Schmelztiegel langsam erhitzt, so scheidet

sich metallisches Platin in glänzenden krystallinischen Blättchen aus, die man durch Auswaschen des Salzes mit Wasser leicht abscheiden kann.

§ 1177. Wird eine Auflösung von Platinchlorür in verdünnter Salzsäure nach und nach mit Aetzammoniak versetzt, so scheiden sich kleine grüne Nadeln ab, deren Formel ist PtCl. NH^3; man nennt diese Substanz Platinchlorür-Ammoniak. Am einfachsten erhält man sie, wenn man durch eine kochende Lösung von Platinchlorid, die überschüssige Salzsäure enthält, so lange schweflige Säure hindurchleitet, als die Lösung noch durch Salmiak gefällt wird. Das Chlorid wird dadurch zu Chlorür reducirt. Wird der Niederschlag mit Ammoniak übergossen, so krystallisirt beim Erkalten Platinchlorür-Ammoniak. Diese Verbindung besitzt eine merkwürdige Beständigkeit; kaum von den kräftigsten Säuren wird sie etwas angegriffen; erst nach langem Erhitzen mit diesen Säuren wird das Ammoniak vollständig ausgezogen.

Platinchlorür-Ammoniak löst sich in einer heißen Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak; beim Erkalten scheidet es sich in gelben Krystallen wieder aus, die nur eine isomerische Modification des ursprünglichen Platinchlorür-Ammoniaks zu sein scheinen. Beim Erhitzen auf 300° wird es zersetzt und hinterläßt metallisches Platin.

§ 1178. Läßt man das Platinchlorür-Ammoniak sehr lange mit überschüssigem concentrirten wässrigen Ammoniak digeriren, so erhält man eine gelblich-weiße Verbindung, die sich in heißem Wasser auflöst und beim Erkalten in großen Prismen krystallisirt; ihre Formel ist PtCl. $N^2H^6 + HO$. Aus der Lösung dieses Körpers wird durch salpetersaures Silberoxyd alles Chlor als Chlorsilber gefällt und aus der so zersetzten Lösung krystallisirt nach dem Verdunsten das Salz: (PtO. N^2H^6). NO^5. Wird das Chlor mit schwefelsaurem Silberoxyd ausgefällt, so erhält man das schwefelsaure Salz: (PtO. N^2H^6). SO^3. Die Verbindung (PtO. N^2H^6) ist also eine wirkliche Basis, die mit Säuren krystallisirbare Salze giebt; sie läßt sich aber auch abscheiden, wenn man ihr schwefelsaures Salz

$(PtO.N^2H^6).SO^3$ so lange mit Barytwasser versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt und die helle, stark alkalisch reagirende Lösung giebt durch Verdampfen unter der Luftpumpe weiße Krystallnadeln, die das Hydrat dieser Basis, $(PtO.N^2H^6).HO$ darstellen. Wir werden dies Oxyd: Biammon-Platinoxyd nennen, es verbindet sich direkt mit Säuren, selbst mit Kohlensäure und kann das Ammoniak aus seinen Salzen austreiben. Man hat bisher folgende Verbindungen davon erhalten:

Oxydhydrat	$(PtO.N^2H^6).HO$.
Schwefelsaures Oxyd	$(PtO.N^2H^6).SO^3$.
Salpetersaures Oxyd	$(PtO.N^2H^6).NO^5$.
Neutrales kohlensaures Oxyd .	$(PtO.N^2H^6).CO^2+HO$.
Anderthalb kohlensaures Oxyd	$2(PtO.N^2H^6).3CO^2+HO$.
Doppeltkohlensaures Oxyd. . .	$(PtO.N^2H^6).2CO^2+HO$.
Chlorür	$(PtCl.N^2H^6)$.
Bromür	$(PtBr.N^2H^6)$.
Jodür	$(PtJ.N^2H^6)$.

§ 1179. Wenn die Basis $(PtO.N^2H^6).HO$ bis auf 110° erhitzt wird, so verliert sie 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Ammoniak und es bleibt ein in Wasser unlöslicher Körper zurück, der ebenfalls noch eine starke Basis ist und sich direkt mit Säuren verbindet; wir wollen diese Basis Protoammon-Platinoxyd nennen. Man kennt folgende hieher gehörige Verbindungen:

Oxyd	$(PtO.NH^3)$.
Salpetersaures Oxyd	$(PtO.NH^3).NO^5$.
Schwefelsaures Oxyd	$(PtO.NH^3).SO^3+HO$.
Chlorür	$(PtCl.NH^3)$.
Jodür	$(PtJ.NH^3)$.
Cyanür	$(PtCy.NH^3)$.

Es ist zu bemerken, daß das Protoammon-Platinchlorür mit dem Platinchlorür-Ammoniak (§ 1177) isomerisch (oder eigentlich metamerisch) ist. Die Salze des Protoammon-Platinoxydes lassen sich leicht in Biammon-Platinsalze verwandeln. Wenn

man die ersteren in überschüssigem Aetzammoniak auflöst, so nehmen sie 1 Aeq. Ammoniak auf und es entstehen wieder Biammon-Platinsalze. Umgekehrt gehen diese durch Erwärmen unter Verlust von 1 Aeq. Ammoniak leicht wieder in Protoammon-Platinsalze über.

§ 1180. Wenn man Biammon-Platinchlorür ($PtCl.N^2H^6$) mit schwacher Salpetersäure kocht, so entwickeln sich rothe salpetrige Dämpfe und es krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung von der Formel: ($PtCl.N^2H^6$) $O.NO^5$; sie kann also als das salpetersaure Salz einer dritten Basis: ($PtCl.N^2H^6$) O betrachtet werden.

Läßt man Platinchlorür-Ammoniak mit einem großen Ueberschusse von Salpetersäure sieden, so giebt die Lösung beim Verdunsten nach einander zweierlei Krystalle: die ersten sind kleine glänzende Nadeln, die sich in Wasser wenig lösen, und beim Erhitzen verpuffen; ihre Formel ist (Pt^2ClO^5). N^4H^{12}). $2NO^5$; diese Verbindung enthält also eine vierte Basis: ($Pt^2ClO^5.N^4H^{12}$); die Salze dieser Basis mit Kohlensäure, Oxalsäure, Phosphorsäure und Chromsäure lassen sich leicht krystallisirt erhalten, weil sie in Wasser schwer löslich sind.

Nachdem jene erste Krystallisation erfolgt ist, liefert die Mutterlauge noch eine zweite Verbindung ($PtCl^2O^4.N^4H^{12}$). $2NO^5$, die also das salpetersaure Salz einer fünften Basis ($PtCl^2O^4.N^4H^{12}$) darstellt.

Verbindung des Platins mit Cyan.

§ 1181. Wenn man ein inniges Gemenge von feinzertheiltem Platin mit Kaliumeisencyanür in einem Thontiegel zum Dunkelrothglühn erhitzt, und die erkaltete Masse mit Wasser behandelt, so liefert die Lösung nach dem Verdampfen zuerst Krystalle von unzersetztem Kaliumeisencyanür, bei weiterem Verdunsten krystallisirt dann ein Doppelcyanür von Kalium und Platin, $KCy + PtCy + 3HO$. Die Auflösung dieses Kaliumplatincyanürs giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge, in denen das Kalium durch das zugesetzte Metall ersetzt ist.

Bestimmung des Platins; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1182. Das Platin wird entweder als Metall oder als Chlorammonium-Platinchlorid; sogenannter Platinsalmiak, bestimmt. Wenn das Platin als Chlorid in der Lösung enthalten ist, so wird diese auf dem Wasserbade stark concentrirt und mit dem doppelten Volum Alkohol gemischt, worauf man mit einer Auflösung von Salmiak das Platin vollständig als Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak) fällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol gut ausgewaschen, unter der Luftpumpe getrocknet und gewogen; er enthält 44,23% metallisches Platin. Man kann den Niederschlag auch durch Glühen in einem verschlossenen Tiegel zersetzen und das zurückbleibende metallische Platin wägen; jedoch ist hiebei große Vorsicht nöthig, weil sonst leicht mit den entweichenden Salmiakdämpfen etwas Platin fortgeführt wird. Auch mit Chlorkalium läßt sich das Platin aus seinen Lösungen als Kaliumplatinchlorid fällen, wobei man sonst ganz ähnlich verfährt, wie bei der Fällung mit Salmiak; bei der Zersetzung des Kaliumplatinchlorides durch Erhitzen hat man weniger einen Verlust an Platin zu befürchten; da indessen nach dem Glühen das Platin mit Chlorkalium gemengt zurückbleibt, so muß man den Rückstand mehrmals mit heißem Wasser auswaschen, um das Chlorkalium zu entfernen.

§ 1183. Um das Platin von den bisher betrachteten Metallen zu scheiden, benutzt man entweder die Unlöslichkeit des metallischen Platins in allen Säuren mit Ausnahme des Königswassers und solcher Mischungen, die Chlor entwickeln können, oder die Fällbarkeit des Platins durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen, oder endlich die vollständige Fällung desselben durch Chlorkalium oder Chlorammonium. Es ist aber wohl zu bemerken, daß das Platin, wenn es mit einer beträchtlichen Menge eines in Salpetersäure löslichen Metalles verbunden ist, sich selbst in Salpetersäure mit auflöst, so daß man nur reines Platin als unlöslich in Salpetersäure betrachten kann.

Die Gewinnung des Platins.

§ 1184. Das Platin kommt gediegen in ähnlichen aufgeschwemmten Sandmassen vor, wie das gediegene Gold; solche Sandmassen finden sich meistens an der Mündung von Thälern und zwar gewöhnlich von Serpentinfelsen umgeben. Die hauptsächlichen Lagerstätten des Platins sind in Columbien, Brasilien und am Ural in Sibirien. Das Platin findet sich in feinen Körnern zerstreut in jenem Sande, man hat indessen auch Platingeschiebe bis zu 10 Kilogr. gefunden. Der Platinsand wird gewaschen; man reichert dadurch den Sand immer mehr an, bis man endlich einen sehr gemengten Sand erhält, der außer dem Platin auch die Metalle enthält, welche das Platin gewöhnlich begleiten, nämlich: Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Ruthenium; ferner: Gold, Silber, Eisen und Kupfer, endlich viele sehr schwere Mineralien, als Magneteisen, Titaneisen, Chromeisen, Kiese u. s. w.

Enthält der Platinsand etwas Wesentliches an Gold, so zieht man dieses vorher durch Amalgamation aus. Das auf mechanische Weise möglichst gereinigte Erz wird im Glaskolben auf dem Sandbade mit Königswasser und überschüssiger Salzsäure erhitzt; um die Auflösung des Iridiums zu verhüten, wendet man die Säuren nicht ganz concentrirt an; der Iridium-Gehalt würde das Platin sonst sehr spröde machen. Für das vollständige Abziehen der entweichenden Dämpfe muß durch einen gut ziehenden Rauchfang gesorgt sein, weil sie durch den Gehalt an Osmiumsäure noch besonders giftig werden. Wenn sich die Lösung geklärt hat, so gießt man sie hell ab und fällt daraus das Platin mittelst Salmiak als Ammoniumplatinchlorid. Die Mutterlauge enthält etwas Platin und einen Theil der fremden Metalle; man fällt dieselben durch Zink- oder Eisen-Bleche. Aus dem so gefällten schwarzen Metallpulver kann man dann noch etwas Platin gewinnen; durch Ausziehen mit Salzsäure wird zuerst ein großer Theil der fremden Metalle entfernt; das

sehr fein zertheilte Platin kann nun durch sehr schwaches Königswasser ausgezogen werden, ohne daß sich Iridium auflöst; das Platin wird dann wieder durch Salmiak aus der Lösung als Platinsalmiak gefällt.

Das gewonnene Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) wird durch Erhitzen bis zum Rothglühen zersetzt und giebt so Platinschwamm. Dieser wird mit den Händen in Wasser fein zertheilt und der Schwamm durch ein Sieb gegossen; die zu groben Theile, welche auf dem Siebe bleiben, werden ohne Anwendung harter Körper (wodurch leicht einzelne dichte Stücke gebildet werden könnten) weiter zertheilt und gesiebt. Die größte Reinlichkeit ist hiebei erforderlich; ein Haar, welches in den Schlamm käme, könnte in dem geschmiedeten Platin sehr bedeutende Fehler veranlassen. Dieser Platinstaub wird dann mehrmals mit reinem Wasser durch Decantiren gewaschen, um fremdartigen Staub zu entfernen.

Das Platin wird mit dem letzten Wasser als Teig in einen ähnlichen, nur großartigeren Apparat, wie er in Fig. 584 dargestellt ist, gebracht. Man sucht zu vermeiden, daß Luftblasen in dem Brei eingeschlossen bleiben. Die Masse wird zuerst mit einem Holzstempel, hernach mit einem Metallstempel zusammengepreßt; der zusammenhaftenden Platinmasse wird zuletzt noch in der Presse die möglichste Dichtigkeit gegeben; zuletzt wird die erhaltene Platinscheibe in einem Thontiegel zum Weißglühen erhitzt und auf dem Ambos mit einem schweren Hammer ausgeschmiedet, was durch neues Erhitzen und Schmieden vollendet wird.

Osmium.

Aequivalent: Os = 1244,2.

§ 1185. Das Osmium, welches man durch Glühen von Ammoniumosmiumchlorid erhält, ist grau metallisch und gleicht dem Platin; wenn es auf nassem Wege reducirt ist, so zieht seine Farbe oft ins Bläuliche. Das Osmium ist freilich geschmeidig genug, um es in dichten Platten erhalten zu können, es zerspringt aber leicht durch Stoß zu Pulver. Es läßt sich bei keinem Ofenfeuer schmelzen oder verflüchtigen. Seine Dichtigkeit ist gegen 10. Es besitzt eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff: das auf nassem Wege reducirte Metall zieht rasch Sauerstoff aus der Luft an, vorzüglich bei Gegenwart von Wasser, und verwandelt sich in Osmiumsäure; wenn man Osmium in Sauerstoffgas erhitzt, so entzündet es sich und es wird Osmiumsäure gebildet und sublimirt. Concentrirte Salpetersäure löst das Metall unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen leicht auf und die Lösung enthält Osmiumsäure; diese entsteht auch bei der Auflösung in Königswasser. Aetzende und salpetersaure Alkalien greifen das Osmium bei Rothglühhitze stark an und es entstehen osmiumsaure Alkalien. Wird etwas pulverförmiges Osmium auf einem Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt, so entwickeln sich Dämpfe von Osmiumsäure, deren eigenthümlicher durchdringender Geruch sehr geringe Mengen von Osmium schon leicht zu erkennen giebt.

Verbindungen des Osmium mit Sauerstoff.

§ 1186. Man kennt bis jetzt schon fünf Oxydationsstufen von Osmium, nämlich:

Monoxyd (Oxydul) . . .	OsO
Sesquioxyd	Os^2O^3
Bioxyd	OsO^2
Osmige Säure	OsO^3
Osmiumsäure	OsO^4

Von diesen Verbindungen sind die wichtigsten und die am besten bekannten die beiden Säuren.

Osmiummonoxyd oder Osmiumoxydul, OsO, wird durch Kali aus der Lösung von Chlorkalium-Osmiumchlorür als dunkelgrüner Niederschlag gefällt, der sich in Säuren mit grüner Farbe löst. Dies Oxyd wird durch leicht oxydirbare Körper rasch zu Metall reducirt.

Osmiumsesquioxyd, Os^2O^3, entsteht, wenn osmiumsaures Ammoniak einige Zeit auf 50° erwärmt wird; das Osmiumsesquioxyd fällt dann mit Ammoniak verbunden nieder. Diese Verbindung giebt mit Säuren gelbe unkrystallisirbare Lösungen.

Wenn man Chlorgas über ein Gemenge von feinpulverigem Osmium mit Chlorkalium leitet, welches in einem Glasrohr schwach erhitzt wird, so entsteht ein Doppelchlorid, Kaliumosmiumchlorid, $K\,Cl + Os\,Cl^2$. Wenn dieses Doppelchlorid warm mit kohlensaurem Kali behandelt wird, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Osmiumbioxyd, OsO^2.

Osmiumsäure, OsO^4, entsteht 1. beim Rösten von Osmium an der Luft; 2. bei der Auflösung von Osmium in Salpetersäure; 3. beim Glühen von Osmium mit ätzenden oder salpetersauren Alkalien, und bei der Zersetzung des osmiumsauren Alkali's durch eine Säure.

Die Osmiumsäure krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen; ihr stechender widriger Geruch erinnert an Chlorschwefel; ihr Dampf reizt stark zum Husten und sticht sehr heftig in den Augen; auf die Haut gebracht bewirkt sie eine heftige Entzündung; aus diesen Gründen hat man sich vor den Dämpfen dieser leicht flüchtigen Säure wohl zu hüten. Ihr Schmelzpunkt liegt noch unter 100° und vor dem Dunkelrothglühen kommt sie zum Sieden. Sie löst sich sehr reichlich in Wasser auf, die sublimirte Säure bedarf nur hiezu langer Zeit. Auch in Aether und Alkohol löst sie sich reichlich; nach einiger Zeit wird sie aber aus diesen Lösungen reducirt, vorzüglich wenn das Sonnenlicht auf die Lösung wirkt. Durch die meisten organischen Substanzen und andere Reductionsmittel wird das

Osmium aus der Säure rasch metallisch gefällt; auf der Haut, wie auch auf Leinen macht sie einen schwarzen Fleck.

Die Osmiumsäure ist eine schwache Säure, die Lackmus nicht merklich röthet, auch keine Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen austreiben kann. Ihre Verbindungen mit den Alkalien sind sehr leicht zersetzlich; werden diese nämlich mit Wasser gekocht, so entweicht schon mit den Wasserdämpfen Osmiumsäure.

Osmige Säure, OsO^3, kennt man nur in Verbindung mit Alkalien; sobald man sie abzuscheiden sucht, zerfällt sie in Osmiumsäure und Osmiumbioxyd.

Osmigsaures Kali setzt sich als ein rosenrothes Krystallpulver ab, wenn man eine Lösung von osmiumsaurem Kali mit einigen Tropfen Alkohol versetzt; dieser letztere entzieht dabei der Osmiumsäure ein Viertel ihres Sauerstoffs. In größeren Krystallen erhält man das osmigsaure Kali, wenn man eine gemengte Lösung von osmiumsaurem Kali und salpetrigsaurem Kali einige Zeit ruhig stehen läßt.

Osmigsaures Natron läßt sich nach demselben Verfahren erhalten, aber wegen der Leichtlöslichkeit krystallisirt es viel schwieriger.

Osmigsaures Ammoniak kennt man nicht. Das Ammoniak reducirt unmittelbar die Lösungen von osmigsaurem Kali und Natron.

Verbindungen des Osmium mit Chlor.

§ 1187. Das Osmium giebt beim Erhitzen in einem Strome von Chlorgas zwei Verbindungen: ein Chlorid $OsCl^2$ und ein Chlorür $OsCl$. Das Chlorid, $OsCl^2$, verdichtet sich als das flüchtigste im hinteren Theile des Rohrs zu einer orangegelben, sehr leicht schmelzbaren und zerfließlichen Masse. Das Chlorür $OsCl$ ist schön grün; seine wässrige Lösung wird rasch zersetzt; es bildet sich Chlorwasserstoff und Osmiumsäure in der Lösung und metallisches Osmium fällt nieder.

Die Gewinnung des Osmium.

§ 1188. Im Platinsande ist das Osmium ein steter Begleiter des Platins, gewöhnlich kommt es aber darin verbunden mit Iridium vor; diese in sehr verschiedenen Verhältnissen zwischen den Bestandtheilen vorkommende Verbindung nennt man Osm-Iridium. Es bildet kleine graue Blättchen, von großer Dichtigkeit, die sich bisweilen als regulär sechsseitige Blättchen des rhomboedrischen Systems zu erkennen geben. Es ist in Königswasser sehr schwer löslich, so daß es in den Rückständen von der Behandlung der Platinerze zurückbleibt. Man bereitet daraus das Osmium und das Iridium in folgender Weise: Man erhitzt während einer Stunde bei starker Rothglühhitze in einem Thontiegel 100 Th. Osmiridium feingepulvert mit 300 Th. Salpeter; dabei bildet sich osmiumsaures und iridsaures Kali. Man gießt die geschmolzene Masse auf eine kalte Metallplatte; nach dem Erkalten bringt man sie in Stücken in eine tubulirte Retorte mit einem großen Ueberschuß an Salpetersäure. Nachdem eine Vorlage angepaßt ist, die gut abgekühlt wird, erhitzt man die Retorte. Es verflüchtigt sich eine große Menge von Osmiumsäure, die sich an der inneren Wand der Vorlage in schönen weißen Krystallen verdichtet. Man löst die krystallisirte Osmiumsäure in einer concentrirten Kalilösung und fällt daraus durch Zusatz von Alkohol osmigsaures Kali. Dies Salz dient zur Darstellung von metallischem Osmium und anderer Osmiumpräparate.

Wenn die in der Retorte erhitzten Substanzen keine Osmiumsäure mehr entwickeln, so setzt man Wasser zu und sammelt den unlöslichen Rückstand, der noch etwas Osmiumoxyd und viel Iridiumoxyd enthält, auf einem Filter. Man läßt den Rückstand mit Königswasser sieden, welches Osmium und Iridium als Chloride auflöst; aus der Lösung werden Iridium und Osmium durch Salmiak als Ammoniumiridiumchlorid und Ammoniumosmiumchlorid gefällt. Diese Chloride werden in Wasser aufgeschlämmt und schweflige Säure darüber

geleitet. Das Ammoniumiridiumchlorid $NH^4 Cl + Jr Cl^2$ wird zu Ammoniumiridiumchlorür $NH^4 Cl + Jr Cl$ reducirt und aufgelöst; das Osmiumsalz wird dagegen nicht verändert und bleibt ungelöst. Aus dem Niederschlage läßt sich durch Glühen metallisches Osmium erhalten. Die Auflösung giebt durch Abdampfen schöne braune Krystalle von Ammoniumiridiumchlorür, die geglüht Iridium hinterlassen.

Iridium.

Aequivalent: = 1233,2.

§ 1189. Nach dem Glühen von Ammoniumiridiumchlorür (§ 1188) bleibt das Iridium als eine graue schwammige Masse zurück, die gerieben einen platinähnlichen Glanz annimmt. Indessen läßt sich das Iridium sehr schwer schweißen und bis jetzt hat man es noch nicht in geschmeidigem Zustande dargestellt. Dies Metall ist noch schwieriger zu schmelzen als das Platin. Man erhält dasselbe als eine dichte, sehr harte Masse, die einer ziemlich schönen Politur fähig ist, wenn man das schwammige Iridium mit ein wenig Wasser benetzt, es dann zwischen feinem Fließpapier leicht auspreßt und endlich in einer Presse stark zusammenpreßt, worauf es in einem guten Essenfeuer zum starken Weißglühen erhitzt wird. Das so verdichtete Metall ist noch sehr porös; seine Dichtigkeit steigt nicht über 16,6; die Dichte des festen Iridium ist aber wahrscheinlich nicht geringer als die des Platins, denn es findet sich in der Natur eine Legirung von Iridium und Platin, in regulären Oktaëdern krystallisirt, deren Dichtigkeit bis auf 22,3 steigt. Salpetersäure und selbst Königswasser greifen das Metall nicht an, wenn es sich in diesem dichten Zustande befindet; wenn es aber mit Platin oder mit anderen Metallen legirt ist, so wird es von Königswasser aufgelöst. Beim Glühen des Iridium mit Aetzkali oder Salpeter entsteht iridsaures Kali.

Verbindungen des Iridium mit Sauerstoff.

§ 1190. Man kennt vier Verbindungen des Iridium mit Sauerstoff:

Monoxyd (Oxydul) . . .	$Jr\,O$
Sesquioxyd.	Jr^2O^3
Bioxyd	$Jr\,O^2$
Tritoxyd	$Jr\,O^3$

Iridiummonoxyd wird als ein grünlich grauer Niederschlag gefällt, wenn Kaliumiridiumchlorür durch kohlensaures Kali zersetzt wird; es löst sich in Säuren mit grüner Farbe. Beim Erhitzen an der Luft wird dies Oxyd nicht zersetzt; dagegen wird es von Wasserstoffgas beim Glühen rasch reducirt.

Iridiumsesquioxyd, Jr^2O^3, entsteht, wenn das Metall mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien zum Rothglühen erhitzt wird. Es ist ein schwarzes Pulver, unlöslich in Säuren, aber in den Alkalien mit brauner Farbe löslich. Beim Erhitzen für sich an der Luft wird es zu Monoxyd, $Jr\,O$, reducirt.

Wenn man das Sesquioxyd in Kali löst und mit einer Säure des Alkali sättigt, so bläut sich der entstehende Niederschlag an der Luft rasch, bis er eine dunkelindigblaue Farbe angenommen hat. Er ist dann Iridiumbioxydhydrat, $Jr\,O^2 + 2HO$. Man erhält dies Bioxyd auch beim Zersetzen von Iridiumsesquichlorid durch Kali; nach längerem Stehen setzt es sich dunkelblau ab.

Iridiumtritoxyd, $Jr\,O^3$, bildet sich als ein grünlich gelber Niederschlag, wenn Iridiumtrichlorid mit Kali versetzt wird; es wird aber so stets kalihaltig.

Läßt man ein Iridiumoxyd mit einer Auflösung von Ameisensäure digeriren, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, so erhält man ein schwarzes, sehr fein zertheiltes Pulver, welches sehr kräftig Sauerstoff absorbirt und ein Gemenge von Wasserstoff- und Sauerstoffgas entzündet.

Verbindungen des Iridium mit Chlor.

§ 1191. Man kennt vier den Oxyden entsprechende Chlorverbindungen:

Iridiumchlorür, JrCl, bildet sich, wenn das Metall in Chlorgas zum Dunkelrothglühen erhitzt wird. Die Doppelsalze des Chlorürs mit Chlorkalium und Chlorammonium sind leicht krystallisirbar. Das Iridium wird von Chlorgas stärker angegriffen, wenn man es innig gemengt mit Chlorkalium in Chlorgas erhitzt.

Iridiumsesquichlorid, Jr^2Cl^3, bleibt als eine schwarze zerfließliche, unkrystallisirbare Masse zurück, wenn man die Auflösung des Sesquioxydes in Chlorwasserstoffsäure verdunstet. Mit den Chlorüren der Alkalien bildet es Doppelhaloide, aus deren Lösungen sich beim Kochen sehr schwer lösliche Doppelhaloide absetzen, die Iridiumbichlorid, $JrCl^2$, enthalten; in der Lösung bleibt dann das entsprechende Doppelchlorür mit Iridiumchlorür, JrCl, gelöst.

Iridiumbichlorid, $JrCl^2$, ist in der Auflösung des sehr feinzertheilten Metalles oder seiner Oxyde in Königswasser enthalten, wenn man dabei zum Sieden erhitzt. Die Lösung ist orangegelb. Wird seine Lösung mit Chlorkalium versetzt so krystallisirt aus der rothen Lösung Kaliumiridiumchlorid, $KCl + JrCl^2 + HO$, in dunkelrothen, fast schwarzen Krystallen. Das entsprechende Ammoniumiridiumchlorid ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, vielmehr aber in kochendem Wasser, so daß es sich aus dieser Lösung beim Erkalten in dunkelrothen Oktaedern abscheidet. Seine Farbe ist so intensiv, daß 1 Th. noch 40,000 Theile Wasser merklich roth färbt; deßhalb verräth sich häufig ein Gehalt an Iridium in dem Platinsalmiak durch die rothe Farbe desselben.

Schweflige Säure reducirt diese schwer löslichen Doppelchloride des Bichlorids, $JrCl^2$, zu leichtlöslichen Doppelchlorüren des Chlorürs, JrCl (§ 1188).

Wenn man ein Oxyd oder eine Chlorverbindung des Iridium in concentrirtem Königswasser löst und dabei nicht über 40—50° erwärmt, so enthält die dunkelbraune Lösung Iridiumtrichlorid, $JrCl^3$. Es ist nicht krystallisirbar; mit den Chlorüren der Alkalien giebt es Doppelverbindungen.

Die Mannigfaltigkeit von Farben, welche die verschiedenen Verbindungen des Iridium mit Sauerstoff und Schwefel darbieten, hat zur Wahl des Namens Iridium (von Jris, Regenbogen) geführt.

Verbindungen des Iridium mit Schwefel.

§ 1192. Fein zertheiltes Iridium verbindet sich direkt mit Schwefel, wenn es im Schwefeldampf erhitzt wird; aber das Metall wird dabei nicht leicht vollständig mit Schwefel verbunden. Aus den verschiedenen Chlorverbindungen wird durch Schwefelwasserstoff die entsprechende Schwefelverbindung des Iridium gefällt. Die höchsten Schwefelungsstufen desselben verhalten sich gegen die basischen Sulfurete der Alkalien wie Sulfide oder Sulfosäuren. Diese Verwandtschaft des Iridium zum Schwefel wird bisweilen benutzt zur Darstellung des Metalles aus dem unreinen Osmiridium; dieses wird nämlich mit kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen; mittelst Auflösen der Masse in Wasser wird das Schwefelosmium und das Schwefeliridium abgeschieden. Durch Chlorgas werden diese Schwefelverbindungen leicht als Chloride aufgelöst, die man dann auf die oben (§ 1188) angegebene Weise scheidet.

Palladium.

Aequivalent: Pd = 665,2.

§ 1193. Das Palladium steht an Glanz und Farbe in der Mitte zwischen dem Silber und Platin. Seine Dichte ist 11,8. Im kräftigsten Essenfeuer kommt es zur beginnenden Schmelzung; vor dem Knallgasgebläse kommt es zu völligem Flusse. Bei Weißglühhitze läßt es sich schweißen und schmieden. Seine Geschmeidigkeit ist so groß, daß es leicht zu dünnen Blättern und Drath ausgezogen werden kann.

Das Palladium verbindet sich nicht direkt mit Sauerstoff, aber beim Schmelzen mit Kali, oder noch besser mit salpetersaurem Kali oxydirt es sich. Schwefelsäure greift es nicht an, aber in Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen leicht auf, und noch rascher in Königswasser. Mit Chlor, Schwefel und Silber läßt es sich direkt leicht verbinden.

Seit einigen Jahren kommt das Palladium im Handel vor; man gewinnt es als Nebenprodukt bei der Bearbeitung gewisser Golderze, hauptsächlich in Brasilien aus dem dortigen sogenannten Goldstaube (§ 1154), der größtentheils aus einer Legirung von Gold und Palladium besteht. Das mit 1/10 Silber legirte Palladium wird von den Zahnärzten angewandt. Man hat vorgeschlagen, die Skalen an physikalischen und astronomischen Instrumenten daraus zu verfertigen, weil es fast eben so weiß als Silber ist, aber durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt wird, wie das Silber. In Paris besteht der getheilte Rand eines der großen Kreise der Sternwarte aus Palladium.

Verbindungen des Palladium mit Sauerstoff.

§ 1194. Man kennt zwei Oxyde des Palladium:

Monoxyd (Oxydul) . . . PdO

Bioxyd . . . . PdO^2.

Das Palladiummonoxyd, Pd O, (Palladiumoxydul) erhält man wasserfrei durch Zersetzung des salpetersauren Palladiummonoxydes bei mäßiger Hitze; es bleibt dabei als ein dunkel graues, metalloidisches Pulver zurück, das bei stärkerem Erhitzen allen Sauerstoff verliert. Kohlensaures Kali fällt aus der Lösung des salpetersauren Monoxydes dunkelbraunes Monoxydhydrat, was sich leicht in verdünnten Säuren auflöst.

Das Palladiumbioxyd ist bisher noch nicht im isolirten Zustande abgeschieden. Aus der Lösung des Palladiumbichlorides fällen die reinen, wie die kohlensauren Alkalien einen braunen Niederschlag, worin das Bioxyd mit dem Alkali verbunden ist; bei mäßigem Erhitzen dieser Verbindung verliert das Bioxyd die Hälfte und bei höherer Temperatur allen Sauerstoff.

Palladiummonoxyd-Salze.

§ 1195. Diese Salze geben meistens rothbraune Auflösungen. Kali bewirkt darin einen braunen Niederschlag, der sich in überschüssigem Kali auflöst. Schwefelwasserstoff und alkalische Sulfhydrate fällen daraus schwarzes Schwefelpalladium, was sich nicht im Ueberschusse des alkalischen Sulfhydrates auflöst. Quecksilbercyanid fällt daraus weißes, schwach graulich es Palladiumcyanür. Eisen und Zink fällen das Palladium als ein schwarzes Metallpulver, was unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Salpetersaures Palladiummonoxyd erhält man durch Auflösen von Palladium in Schwefelsäure; die Lösung läßt sich nicht krystallisiren; nach Zusatz von Ammoniak erhält man aber ein leicht krystallisirbares Doppelsalz.

Verbindungen des Palladium mit Chlor.

§ 1196. Man kennt zwei Chlorverbindungen, die den beiden Oxyden entsprechen:

Palladiumchlorür, $PdCl$, erhält man durch Verdunsten der rothen Lösung des Palladium in Königswasser in dunkelrothen Krystallen. Beim Erhitzen wird es zersetzt und es bleibt nur Metall zurück. Mit den alkalischen Chlorüren giebt es Doppelhaloide, die in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich sind. Die Verbindungen $KCl + PdCl$ und $NH^4Cl + PdCl$ lassen sich in schönen Krystallen erhalten; dagegen ist das Doppelhaloid mit Chlornatrium leicht löslich und zerfließlich. Wenn jene beiden Doppelverbindungen sich in kleinen Krystallen abgeschieden haben, so besitzen sie eine gelbe, schwach röthliche Farbe.

Palladiumbichlorid, $PdCl^2$, entsteht aus dem vorigen Chlorür, wenn es schwach mit Königswasser erhitzt wird. Die Lösung hinterläßt beim Verdampfen unter der Luftpumpe eine braune krystallinische Masse. Die Lösungen des Chlorides werden schon beim Kochen zersetzt. Mit Chlorkalium giebt es einen rothen krystallinischen Niederschlag, $KCl + PdCl^2$, der aus kleinen regulären Oktaedern besteht.

Verbindung des Palladium mit Cyan.

§. 1197. Das Palladium hat eine große Verwandtschaft zum Cyan; man erhält das Palladiumcyanür, $PdCy$, als einen weißen, schwach gräulichen Niederschlag, wenn man das Chlorür $PdCl$ mit einem auflöslichen Cyanür, Cyankalium oder Quecksilbercyanid versetzt; wenn die Lösung keine freie Säure enthält, so wird das Palladium vollständig gefällt. Das Palladiumcyanür bildet mit Cyankalium und Cyanammonium Doppelcyanüre.

Eine heiß gesättigte Lösung von Kaliumpalladiumcyanür giebt beim Erkalten kleine krystallinische Flittern, $KCy + PdOHO +$ läßt man aber seine Lösung langsam verdunsten, so erhält man größere Krystalle von der Formel:

$$KCy + PdCy + 3HO.$$

Gewinnung des Palladium.

§ 1198. Das Palladium ist im Platinsande in geringer Menge enthalten. Bei der Fällung der Lösung in Königswasser bleibt es in der Mutterlauge zurück. Wie oben erwähnt (§ 1184), fällt man das Palladium gewöhnlich durch Eisenbleche aus jener mit Salmiak gefällten Lösung. Die durch das Eisen ausgeschiedenen Metalle werden wieder aufgelöst in Königswasser, die überschüssige Säure wird langsam verdampft und darauf mittelst Quecksilbercyanid das Palladium als Cyanpalladium gefällt, aus dem man durch Glühen reines Palladium erhält. Das meiste Palladium wird aber aus dem brasilischen Goldstaube gewonnen; man braucht diese Legirung nur in Königswasser aufzulösen, die überschüssige Säure mit Kali zu sättigen und mittelst Quecksilbercyanid das Palladium zu fällen. Das nach dem Glühen des Cyanpalladium zurückbleibende schwammige Metall wird auf dieselbe Weise wie das Platin in geschmeidiges dichtes Metall verwandelt.

Rhodium.

Aequivalent: Rh = 652,1.

§ 1199. In den meisten Platinerzen findet sich auch Rhodium in geringer Menge. In Amerika ist es auch mit Gold verbunden gefunden. Man gewinnt es aus dem Metallpulver, welches durch Eisen aus der Lösung gefällt wird, woraus das Platin mit Salmiak gefällt ist. Nach der Fällung des Palladium mittelst Quecksilbercyanid, verdampft man die Lösung mit einem Zusatz von Chlornatrium und von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zur Trockne. Die trockne Masse wird mit Alkohol

behandelt, welcher Natriumplatinchlorid und Natriumiridiumchlorid auflöst und Natriumrhodiumchlorid, unlöslich in Alkohol, hinterläßt. Dies letztere wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Man glüht es dann in einem Glasrohre in einem Strome von Wasserstoffgas und behandelt die Masse mit Wasser, wo dann metallisches Rhodium zurückbleibt.

Das Rhodium hat seinen Namen von der rosenrothen Farbe seiner Auflösungen. Es ist ein graues, dem Platin ähnliches Metall, was sich noch schwieriger als dies letztere schweißen und schmieden läßt. Seine Dichte beträgt ungefähr 10,6.

Rhodium oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; wenn es aber sehr fein zertheilt ist, so verbindet es sich bei Rothglühhitze leicht mit Sauerstoff. Die stärksten Säuren, selbst Königswasser sind ohne Wirkung auf das reine und dichte Metall; ist das Rhodium aber mit Platin oder mit anderen Metallen legirt, so löst es sich in Königswasser auf. Beim Rothglühen mit Kali und Salpeter wird es in Sesquioxyd verwandelt. Auch von saurem schwefelsauren Kali wird es beim Rothglühen angegriffen und in ein schwefelsaures Doppelsalz von Kali und Rhodiumsesquioxyd verwandelt.

Verbindungen des Rhodium mit Sauerstoff.

§ 1200. Man kennt zwei bestimmte Oxyde von Rhodium:

Das Rhodiummonoxyd, (Oxydul) RhO und Rhodiumsesquioxyd, Rh^2O^3. Das Monoxyd, RhO, oder Oxydul entsteht, wenn sehr fein zertheiltes Rhodium an der Luft stark erhitzt wird. Bei niedrigerem Hitzgrade erhält man intermediäre Oxyde zwischen dem Monoxyde und dem Sesquioxyde.

Das Sesquioxyd, Rh^2O^3, entsteht, wenn man Rhodium feingepulvert mit einer Mischung von Salpeter und Kali schmilzt. Man nimmt die Masse in Wasser auf und wäscht den Rückstand mit einer schwachen Säure aus, das Sesquioxyd bleibt als ein schwarzes Pulver zurück. Dies ist das wichtigste Oxyd des Rhodiums, es verbindet sich mit den Säuren und giebt rosen-

rothe Lösungen, die im concentrirten Zustande tief roth erscheinen. Durch Kali kann das Oxydhydrat daraus bei Siedehitze gefällt werden. Ammoniak giebt in der Kälte einen gelben Niederschlag, der sich erst mit der Zeit absetzt und eine Verbindung von Rhodiumsesquioxyd mit Ammoniak ist. Schwefelwasserstoff und Ammonium-Sulfhydrat geben braune Niederschläge. Wasserstoff reducirt unter Mitwirkung des Sonnenlichts und bei Gegenwart von metallischem Rhodium die Rhodiumlösungen. Eisen, Zink, Kupfer fällen das Rhodium als ein schwarzes Pulver.

Verbindungen des Rhodium mit Chlor.

§ 1201. Man kennt zwei den Oxyden entsprechende Chlorverbindungen: Rhodiummonochlorür, $RhCl$, und Rhodiumsesquichlorid, Rh^2Cl^3. Beide werden gebildet, wenn man das an der Luft geröstete Rhodium mit Chlorwasserstoffsäure behandelt: es bleibt dann Rhodiumchlorür, $RhCl$, als ein röthliches unlösliches Pulver zurück, während sich Rhodiumchlorid, Rh^2Cl^3, mit brauner Farbe löst. Es ist nicht krystallisirbar, aber mit den alkalischen Chlorüren giebt es krystallisirbare Doppelhaloide von schön rother Farbe. Diese letzteren erhält man am besten beim Erhitzen von fein zertheiltem Rhodium, welches mit Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt ist, in einem Strome von Chlorgas.

Das Natriumrhodiumchlorid bildet schön rothe Krystalle von der Formel: $Rh^2Cl^3 + 3NaCl + 18HO$.

Verbindung des Rhodium mit Schwefel.

§ 1202. Rhodium und Schwefel verbinden sich bei Rothglühhitze direkt mit einander; das Schwefelrhodium ist im Essenfeuer schmelzbar. Ammonsulfhydrat fällt aus Natriumrhodiumchlorid braunes Rhodium-Sesquisulfuret, Rh^2S^3.

Ruthenium.

Aequivalent: Ru = 646,0.

§ 1203. In dem Platinsande, sowohl im russischen als auch im amerikanischen, ist in neuester Zeit noch ein neues Metall Ruthenium entdeckt. Es beträgt im Osmiridium bisweilen 5—6%. Wegen seines dem Iridium sehr ähnlichen Verhaltens ist es lange mit diesem verwechselt. Aus dem Osmiridium erhält man es auf folgende Art: Man mischt das feingepulverte Osmiridium mit der Hälfte seines Gewichts an Kochsalz und erhitzt das Gemenge in einem Porzellanrohr in einem Strome von feuchtem Chlorgas zum Rothglühen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgezogen, und zu der auf 50° erwärmten Lösung ein paar Tropfen Ammoniak zugesetzt. Es bildet sich ein braunrother Niederschlag von Rutheniumsesquioxyd, gemengt mit Osmiumoxyd. Man erhitzt den Niederschlag mit Salpetersäure, wodurch das Osmiumoxyd in Osmiumsäure verwandelt wird; die Auflösung wird einige Zeit zum Sieden erhitzt, um alle Osmiumsäure auszutreiben. Der Rückstand wird in einem Silbertiegel eine Stunde lang mit Kali und Salpeter geglüht und hernach mit ausgekochtem luftfreien Wasser ausgezogen. Man läßt die Lösung 12 Stunden in einer verschlossenen ganz gefüllten Flasche ruhig stehen. Die klar abgegossene orangegelbe Lösung von ruthensaurem Kali wird mit Salpetersäure gesättigt. Das Sesquioxyd des Ruthenium fällt als ein sammetschwarzes Pulver nieder, welches durch Glühen in Wasserstoffgas zu Metall reducirt wird.

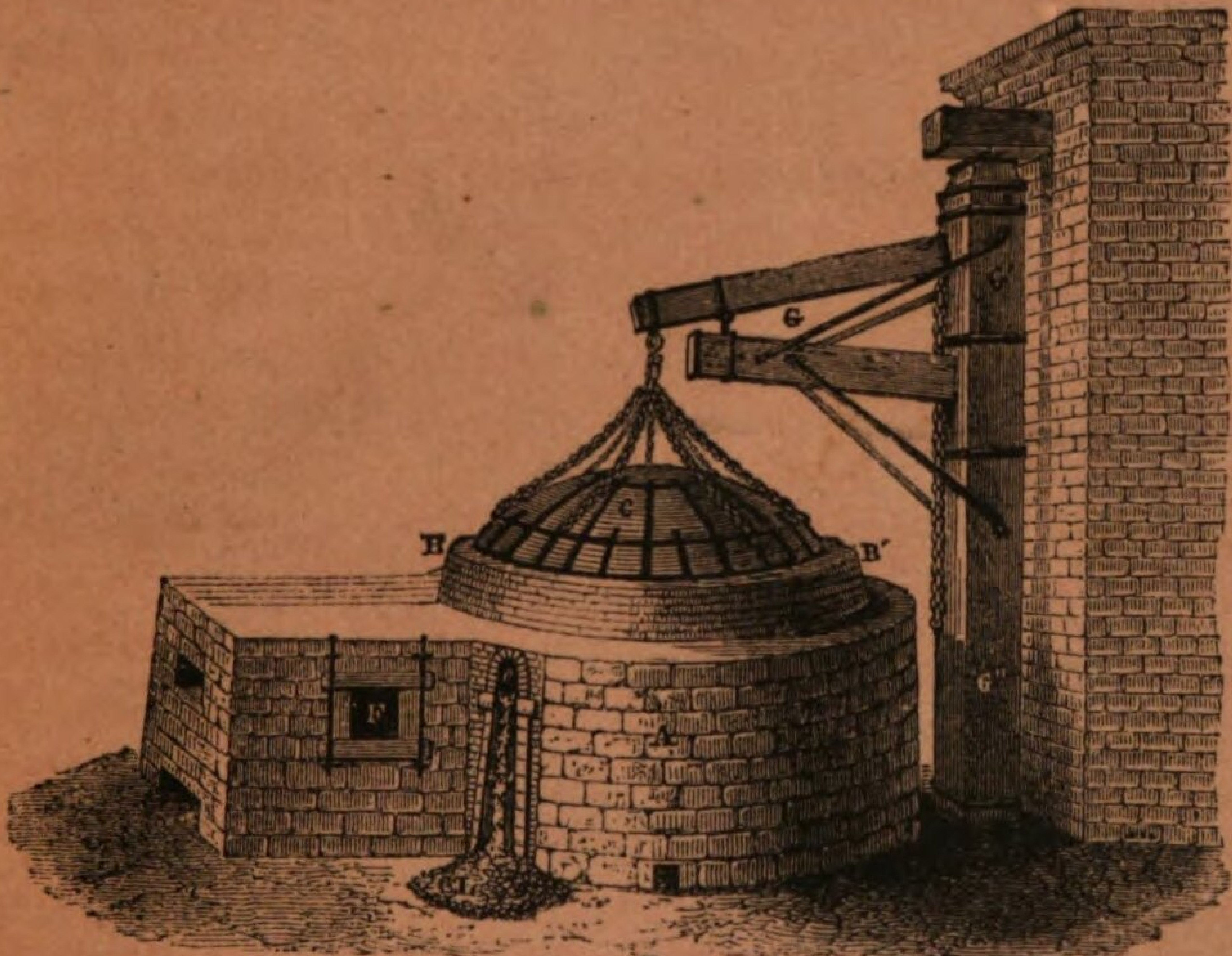
Das Ruthenium ist ein graues, dem Iridium sehr ähnliches Metall; es ist unschmelzbar, bei Rothglühhitze läßt es sich noch nicht zusammenschweißen; von Königswasser wird es nur sehr schwierig angegriffen. Seine Dichtigkeit beträgt gegen 8,6.

Es bildet mit Sauerstoff die drei Oxyde: RuO, Ru^2O^3 RuO^2 und eine Säure RuO^3. Mit Chlor giebt es drei Verbindungen: $RuCl$, Ru^2Cl^3 und $RuCl^2$, welche den Oxyden entsprechen.

Druck von J. Draeger in Berlin, Adlerstr. 9.

Regnault's
Lehrbuch der Chemie.

Aus dem Französischen übersetzt von Dr. Boedeker.



Dritte Abtheilung.

Metalle.

Erze.

Mit 146 in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Berlin,

Verlag von Duncker und Humblot.